

**Hochverzweigte Polyphenylene  
als Matrixmaterial für nanoporöse Isolatorsysteme  
mit niedriger Dielektrizitätskonstante**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

**Diplom-Chemikerin Katrin Stumpe**

geboren am 07.08.1978 in Essen

Gutachter:	Prof. Dr. Brigitte Voit (Dresden)
	Prof. Dr. Hans-Jürgen Adler (Dresden)
	Prof. Dr. Klaus Müllen (Mainz)

Eingereicht am:	28.01.2008
Tag der Verteidigung:	03.04.2008



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Bedarf an Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante in der Mikroelektronik	3
2.2	Nanoporöse Dielektrika	8
2.2.1	Darstellung über Blockcopolymere	9
2.2.2	Darstellung über Polymerblends	10
2.3	Hochverzweigte Polymere	12
2.3.1	Synthese über AB <sub>2</sub> -Monomere	13
2.3.2	Synthese über A <sub>2</sub> - und B <sub>3</sub> -Monomere	14
2.3.3	Verzweigungsgrad	15
2.3.4	Gelpermeationschromatographie	17
2.4	Hochverzweigte Polyphenylene	18
2.5	Hochverzweigte Polycarbonate als Porenbildner	21
2.6	Hochverzweigte Polytriazenester als Porenbildner	24
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
4.1	Hochverzweigte Polyphenylene basierend auf A <sub>2</sub> /B <sub>3</sub> -, AB <sub>2</sub> - und AB <sub>2</sub> /AB-Monomeren	29
4.1.1	Monomersynthese	29
4.1.2	Polymersynthese	31
4.1.3	Molmassenbestimmung mittels GPC	34
4.1.4	Thermische Analyse	37
4.1.5	Strukturelle Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	38
4.1.6	UV/Vis-Spektroskopie	45
4.1.7	Mechanische Prüfung	46
4.2	Porenbildner I – Hochverzweigte Polycarbonate	48
4.2.1	Monomersynthese	48
4.2.2	Polymersynthese und Charakterisierung	49
4.2.3	Thermolyse	54

<b>4.3</b>	<b>Porenbildner II – Hochverzweigte Polytriazenester</b>	<b>57</b>
4.3.1	Synthese des Katalysators	57
4.3.2	Polymersynthese und Charakterisierung	58
4.3.3	Thermolyse	61
4.3.4	Photolyse	63
<b>4.4</b>	<b>Mischbarkeit der Matrixpolymere mit den Porenbildnern</b>	<b>67</b>
4.4.1	Filmbildungseigenschaften der Polyphenylene	67
4.4.2	Präparation und Charakterisierung von Blends in Form dünner Schichten	69
<b>4.5</b>	<b>Abbau der Porenbildner in der Polyphenylenmatrix</b>	<b>73</b>
4.5.1	Thermischer Abbau	73
4.5.2	Photochemischer Abbau	76
<b>4.6</b>	<b>Verifizierung der Porenbildung</b>	<b>77</b>
4.6.1	Ellipsometrie-Messungen	77
4.6.2	Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)	83
<b>4.7</b>	<b>Bestimmung der Dielektrizitätskonstante</b>	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>93</b>
<b>6.1</b>	<b>Verwendete Chemikalien</b>	<b>93</b>
<b>6.2</b>	<b>Synthese hochverzweigter Polyphenylene</b>	<b>93</b>
6.2.1	Monomersynthese	93
6.2.2	Polymersynthese	101
6.2.3	Synthese von Modellverbindungen	107
6.2.4	Synthese eines Modifizierungsreagenzes	111
<b>6.3</b>	<b>Synthese hochverzweigter Polycarbonate</b>	<b>113</b>
6.3.1	Monomersynthese	113
6.3.2	Polymersynthese	114
6.3.3	Modifizierung der Polymere	116
<b>6.4</b>	<b>Synthese hochverzweigter Polytriazenester</b>	<b>120</b>
6.4.1	Synthese des Katalysators	120
6.4.2	Polymersynthese und Modifizierung	121
<b>6.5</b>	<b>Präparation dünner Schichten</b>	<b>125</b>
<b>6.6</b>	<b>Analytische Methoden und verwendete Geräte</b>	<b>127</b>

---

<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>131</b>
<b>7.1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>7.2</b>	<b>Verzeichnis synthetisierter und verwendeter Polymere</b>	<b>133</b>
7.2.1	Polyphenylene	133
7.2.2	Polycarbonate	133
7.2.3	Polytriazenester	135
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>136</b>
<b>9</b>	<b>Danksagung</b>	<b>142</b>



# 1 Einleitung

Neue nanoporöse Materialien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten werden heutzutage in der Mikroelektronik, einem Arbeitsgebiet, das momentan einer sehr schnell fortschreitenden Entwicklung unterliegt, dringend benötigt. Die Leistungssteigerung in der Mikroelektronik geht einher mit einer zunehmenden Miniaturisierung, da immer mehr elektronische Schaltelemente auf einer kleineren Fläche untergebracht werden. Im Zuge der zunehmenden Verringerung der Strukturgröße integrierter Schaltkreise wurde ein Punkt erreicht, an dem die Leistungsfähigkeit der Schaltkreise durch die Eigenschaften der Leiterbahnen und des diese umgebenden Dielektrikums limitiert wird. Im Fall der Leiterbahn wurde das bisher verwendete Aluminium bereits durch das leitfähigere Kupfer ersetzt; für das Dielektrikum dagegen werden noch immer neue Materialien mit niedrigeren Dielektrizitätskonstanten benötigt.<sup>[1]</sup>

Viele Polymere besitzen sehr niedrige Dielektrizitätskonstanten, genügen aber meist nicht den hohen Anforderungen zur Integration in bestehende Prozessabläufe bezüglich ihrer mechanischen und vor allem ihrer thermischen Stabilität. Eine Methode, die Dielektrizitätskonstante eines gegebenen Materials weiter zu reduzieren, ist die Einführung von geschlossenen und luftgefüllten Poren im Nanometerbereich. Die Porosität wird durch die Verwendung eines Zweikomponentensystems bestehend aus einer stabilen Matrix und einem labilen Porenbildner eingeführt. Der Porenbildner kann thermisch oder photochemisch zersetzt werden; die Matrix muss unter den Zersetzungsbedingungen stabil bleiben. Aus den beiden Komponenten wird ein Blend hergestellt, und durch anschließende Zersetzung des Porenbildners entsteht ein poröses Matrixpolymer mit stabilen Aushöhlungen.

Polyphenylene zeichnen sich generell durch ihre hohe thermische und chemische Stabilität aus. Im Gegensatz zu linearen Polyphenylenen zeigen hochverzweigte Polyphenylene aufgrund ihrer dicht gepackten und stark verdrehten Phenylringe keine elektrische Leitfähigkeit.<sup>[2]</sup> Die genannten Eigenschaften machen hochverzweigte Polyphenylene zu vielversprechenden Kandidaten für die Anwendung als Isolatoren in der Mikroelektronik, wo eine hohe thermische Stabilität und eine gute Löslichkeit vorausgesetzt werden. Ein Beispiel für ein auf hochverzweigten und vernetzten Polyphenylenen basierendes Polymer mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante ist SiLK® von der Firma Dow.<sup>[3]</sup> Ausgehend von der Diels-Alder-Reaktion von phenylierten Cyclopentadienonen mit phenylierten Alkinen und anschließender Decarbonylierung wurden bereits eine große Anzahl an Polyphenylen-Dendrimeren<sup>[4, 5]</sup> sowie auch einige hochverzweigte Polyphenylene basierend auf

AB<sub>2</sub>-Monomeren<sup>[6, 7]</sup> dargestellt. Sowohl die Dendrimere als auch die hochverzweigten Polymere zeigten hohe thermische Stabilitäten und gute Löslichkeiten.

Als neue Matrixmaterialien sollen in dieser Arbeit hochverzweigte Polyphenylene basierend auf verschiedenen Monomersystemen synthetisiert und mit verschiedenen Porenbildnern zu Blends verarbeitet werden. Die hochverzweigte Struktur der Polyphenylene gewährleistet bessere Löslichkeiten und Mischbarkeiten verglichen mit linearen Polyphenylenen. Im Fall der Porenbildner gilt dies ebenso, so dass auch hier hochverzweigte Polymere, nämlich hochverzweigte thermolabile Polycarbonate<sup>[8]</sup> und hochverzweigte thermo- und photolabile Polytriazenester,<sup>[9]</sup> zur Verwendung kommen sollen. Darüber hinaus besitzen hochverzweigte Porenbildner eine annähernd globulare Molekülform, die der gewünschten Form der späteren Poren bereits entspricht.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Bedarf an Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante in der Mikroelektronik

Integrierte Schaltkreise bilden heute die Grundlage jeglicher komplexer Elektronik, insbesondere der Computertechnik. Sie setzen sich aus vielen elektronischen Funktionselementen – vor allem Transistoren und Kondensatoren – zusammen, welche auf einem  $\text{SiO}_2$ -Wafer angeordnet und durch Leiterbahnen elektrisch verknüpft sind. Die Leistungsfähigkeit von elektronischen Komponenten unterliegt einer ständigen Steigerung; immer komplexere Funktionen sowie höhere Speicherkapazitäten und schnellere Schaltzeiten werden benötigt. In den letzten Jahrzehnten unterlagen die Mikroprozessoren einer rapiden Leistungssteigerung, welche auf die Erhöhung der Anzahl ihrer elektronischen Funktionselemente zurückzuführen ist. Diese Entwicklung wird durch das „Moore'sche Gesetz“ beschrieben, wonach sich die Anzahl der Funktionselemente eines Schaltkreises bei sinkenden Kosten etwa alle 18 Monate verdoppelt.<sup>[10]</sup> Eine steigende Anzahl an Transistoren auf einer gegebenen Fläche unterzubringen, wurde vor allem durch die Verringerung der Strukturgröße der einzelnen Elemente erreicht. Darüber hinaus wurde damit begonnen, die Leiterbahnen in mehreren Schichten übereinander anzuordnen sowie die Grundfläche der Chips zu vergrößern, was die Leistungsfähigkeit der Mikroprozessoren noch einmal deutlich erhöht hat. Der erste kommerzielle Mikroprozessor war der Intel 4004, er kam 1971 auf den Markt und bestand aus 2300 Transistoren mit einer Strukturgröße von  $10\text{ }\mu\text{m}$ .<sup>[11]</sup> Dagegen setzen sich heutige Mikroprozessoren aus rund 100.000 mal so vielen Schaltelementen mit einer Strukturgröße von  $65\text{ nm}$  zusammen, ein Beispiel ist der Intel Core 2 Duo mit 291 Millionen Transistoren.<sup>[12]</sup>

Im Zuge der zunehmenden Miniaturisierung verlagerte sich der limitierende Faktor bezüglich der immer schneller werdenden Schaltzeiten von den Eigenschaften der Transistoren zu denen der Leiterbahnen und des diese umgebenden Dielektrikums. Die zu erreichende Gesamtschaltzeit eines Mikrochips setzt sich aus der Schaltzeit der Transistoren und der Verzögerungszeit der Leiterbahnen zusammen. Die Basisverzögerung eines Transistors sinkt mit abnehmender Größe, wodurch auch die Schaltzeit geringer wird. Die Verzögerungszeit  $\tau$ , das Produkt aus dem Gesamtwiderstand  $R$  und der Gesamtkapazität  $C$  der Leiterbahnen, steigt dagegen mit zunehmender Verkleinerung der Strukturelemente an und wird so zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Gleichung 2.1 gibt die Abhängigkeit der

Verzögerungszeit  $\tau$  von den Abmessungen der Leiterbahnen unter der Annahme, dass die Leiterbahn und das diese umgebende Dielektrikum die gleiche Dicke haben, wieder.<sup>[13]</sup>

$$\tau = RC = 2\rho\epsilon\epsilon_0\left(\frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{T^2}\right) \quad (2.1)$$

$\rho$  = spezifischer Widerstand des Leiters

$L$  = Länge der Leiterbahn

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Isolators

$P$  = Abstand der Leiterbahnen

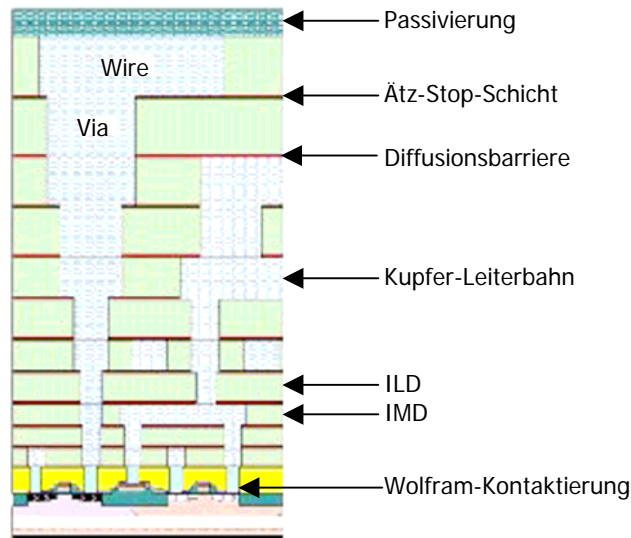
$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$T$  = Dicke der Leiterbahn

Mit zunehmender Miniaturisierung sinken der Abstand und die Dicke der Leiterbahnen. Gleichzeitig sinkt auch die Länge der Leiterbahnen zwischen den Transistoren, jedoch wirkt die zunehmende Anzahl von Funktionselementen bei jeder neuen Generation dem entgegen, so dass die Verzögerungszeit insgesamt ansteigt und die Leistungssteigerung der neuen Generation verhindert. Außerdem steigt die Wahrscheinlichkeit von Leistungsverlusten durch elektrische Wechselwirkungen zwischen zwei Leiterbahnen bei kleineren Abständen.

Bei einer Strukturgröße von 0,18  $\mu\text{m}$  wurde Ende der 90er Jahre ein Punkt erreicht, an dem mit den herkömmlichen Materialien Aluminium für die Leiterbahn und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) für das Dielektrikum keine weitere Verkleinerung mehr realisierbar war.<sup>[14]</sup> Seit 1998 werden die Leiterbahnen aus Kupfer hergestellt, welches mit  $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ <sup>[15]</sup> bei Raumtemperatur einen wesentlich geringeren elektrischen Widerstand aufweist als Aluminium ( $2,65 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ <sup>[15]</sup>). Da nur Silber, das Metall mit dem niedrigsten elektrischen Widerstand von  $1,59 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ,<sup>[15]</sup> eine noch bessere Leitfähigkeit als Kupfer besitzt, und diese um nur etwa 5 % höher ist, wird bezüglich der Leiterbahn in Zukunft keine wesentliche Materialverbesserung mehr möglich sein.<sup>[16]</sup> Daher kann eine weitere Miniaturisierung nur mit neuen Isolatoren mit niedrigeren Dielektrizitätskonstanten verwirklicht werden.

Es werden zwei Arten von Isolatoren in einem Mikrochip unterschieden: Zum einen die ILD („interlevel dielectrica“), welche die einzelnen Ebenen voneinander trennen, und zum anderen die IMD („intermetal dielectrica“) zwischen den Leiterbahnen in einer Ebene. Die einzelnen Schichten werden durch die sogenannten „Vias“ kontaktiert, die durch die ILD-Ebenen führen. Der schematische Aufbau eines Mikrochips ist in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung eines hierarchischen Chipaufbaus.<sup>[17]</sup>

Sowohl  $\text{SiO}_2$  als auch die meisten Polymere sind isotrop bezüglich der elektrischen Feldrichtung und können sowohl als ILD als auch als IMD eingesetzt werden, daher werden oft auch alle Isolatoren als ILD bezeichnet. Einige Voraussagen bezüglich der benötigten Dielektrizitätskonstanten von Isolatoren für momentane und zukünftige Anwendungen der „International Technology Roadmap for Semiconductors“ (ITRS) sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

**Tab. 2.1:** Laut ITRS Roadmap<sup>[17-20]</sup> in Zukunft benötigte Dielektrizitätskonstanten für ILD-Isolatoren.

Produktionsjahr	2001	2003	2005	2006	2007	2010	2013	2016
Vorhersage 2001	< 2.7	< 2.7	< 2.4	< 2.4	< 2.1	< 1.9	< 1.7	< 1.6
Vorhersage 2003	-	< 3.0	< 2.7	< 2.7	< 2.4	< 2.1	< 1.9	< 1.7
Vorhersage 2005	-	-	≤ 2.7	≤ 2.7	≤ 2.4	≤ 2.2	≤ 2.0	≤ 1.8
Vorhersage 2006	-	-	2.6-3.0	2.6-3.0	2.3-2.7	2.1-2.4	1.8-2.1	1.6-1.9

verarbeitbare Lösungen sind bekannt  
 verarbeitbare Lösungen sind nicht bekannt

Abgesehen von einer niedrigen Dielektrizitätskonstante müssen geeignete Materialien zur Isolation der Leiterbahnen auch noch eine Reihe anderer Eigenschaften aufweisen. Die wichtigsten sind dabei eine hohe thermische und mechanische Stabilität, eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme und Schrumpfung sowie eine gute Substrathaftung.<sup>[21]</sup> Darüber hinaus tragen günstige allgemeine elektrische Eigenschaften wie z. B. ein geringes

Aufnahmevermögen elektrischer Energie und eine geringe Durchschlagspannung zur Vermeidung von unerwünschten elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Leiterbahnen bei.

In der Vergangenheit wurde Siliziumdioxid mit einer relativen Dielektrizitätskonstante<sup>1</sup>  $\epsilon_r$  von 4 als Isolator verwendet, da es allen zuvor genannten Kriterien entsprach. Bis heute basieren die meisten der kommerziell verwendeten Isolatorsysteme auf  $\text{SiO}_2$ -Strukturen. Mitte der 90er Jahre kamen Fluorosilikatgläser mit Dielektrizitätskonstanten um 3,5 zum Einsatz<sup>[22]</sup> und mittlerweile werden Siliziumoxycarbide mit Werten von 2,9 bis 3,3<sup>[23]</sup> verwendet. Die Hauptgründe für die anhaltende Verwendung von Siliziumstrukturen liegen zum einen in der hohen Temperaturstabilität dieser Materialien – trotz geringerer Prozesstemperaturen seit der Einführung von Kupfer werden kurzzeitig immer noch Temperaturen von 400-450 °C erreicht – und zum anderen in der guten Einbindung in bestehende Prozessabläufe. Beschichtungen von  $\text{SiO}_2$  und verwandten Materialien werden mittels CVD („chemical vapour deposition“) aufgebracht, eine Methode, die nur bei einigen organischen Polymeren wie z. B. Parylenen<sup>[24]</sup> möglich ist. Die meisten Polymere können mittels der weniger aufwendigen Rotationsbeschichtung (Spincoating) aufgebracht werden, hierbei kann jedoch die Schrumpfung bei der Aushärtung der Schichten ein Problem darstellen und außerdem muß eine neue Technik in den Verarbeitungsprozess eingeführt werden.

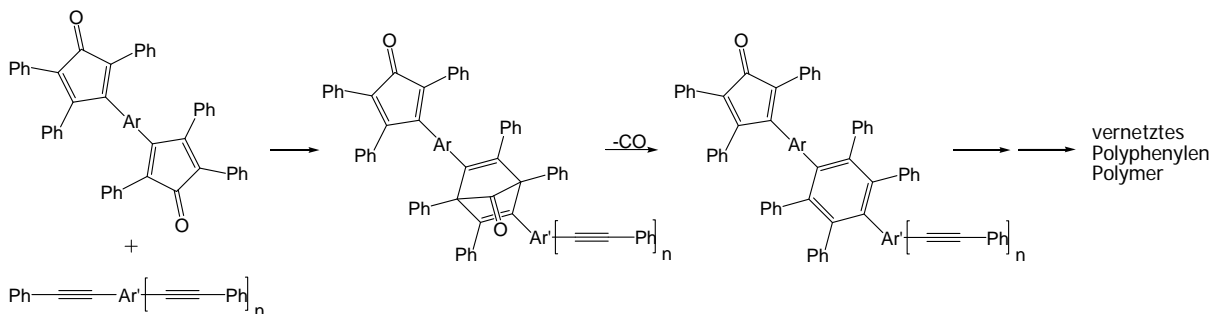
Viele gängige Kunststoffe wie Polystrol, Polypropylen oder Teflon besitzen niedrige Dielektrizitätskonstanten (vgl. Tabelle 2.2) und sind preiswert in großen Mengen zu erhalten, jedoch entsprechen vor allem ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften häufig nicht den hohen Anforderungen. Für den Einsatz in der Mikroelektronik vielversprechendere Kandidaten sind thermisch stabilere Polymere wie Polyphenylene, Polyimide, Polynorbornene, Polybenzoxazole und Polybenzocyclobutene.<sup>[25]</sup> Mit SiLK®, einem vernetzten hochverzweigten Polyphenylen (Abb. 2.2), und Cyclotene®, einem Polybenzocyclobuten, gibt es auch schon kommerziell erhältliche Kunststoffe, die für Anwendungen in Isolationsschichten in Frage kommen.

---

<sup>1</sup> Im Allgemeinen wird die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  angegeben, welche auf die Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  normiert ist:  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$

**Tab. 2.2:** Auswahl an für den Einsatz in mikroelektronischen Schichtverbunden untersuchten Materialien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten.

Material	$\epsilon_r$	Grenztemperatur	Literatur
SiO <sub>2</sub>	4,0	-	[24]
Fluorosilikatgläser	3,5	-	[22]
Siliziumoxycarbide	2,9 - 3,3	650 °C	[23]
Polystyrol	2,6	95 °C	[22]
Polypropylen	2,4 - 2,6	170 °C	[22]
Polytetrafluorethylen	1,9	325 °C	[22]
Polysilsesquioxan	2,7	> 250 °C	[22]
Polyimide	2,4 - 3,1	> 300 °C	[25]
Polynorbornen	2,2	365 °C	[25]
SiLK <sup>®</sup>	2,65	490 °C	[1]
Cyclotene <sup>®</sup>	2,65	350 °C	[24]
Parylen	2,2	350 °C	[22]
Aerogele / Xerogele	1,03 - 1,36	-	[26, 27]



**Abb. 2.2:** Bildung von vernetztem Polyphenylen über die Reaktion von polyfunktionalen Cyclopentadienon- und Acetylen-substituierten Monomeren bei der Synthese von SiLK<sup>®</sup>.<sup>[1]</sup>

Den Voraussagen der ITRS zufolge werden in 5 bis 10 Jahren Isolatoren mit Dielektrizitätskonstanten < 2 benötigt (Tabelle 2.1). Aus Tabelle 2.2 wird deutlich, dass im Moment keine Materialien mit derart niedrigen Werten zur Verfügung stehen, daher muss nach anderen Lösungswegen gesucht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von porösen Werkstoffen, wie z. B. Aero- und Xerogelen oder porösen Polymerschichten.

## 2.2 Nanoporöse Dielektrika

Fügt man Luft, welche mit einem Wert von 1,00059<sup>[28]</sup> das untere Limit für die Dielektrizitätskonstante bildet, in Form von Poren in ein gegebenes Material ein, so sinkt die Dielektrizitätskonstante des Gesamtsystems gegenüber der des reinen Matrixmaterials.<sup>[29]</sup> Auf der anderen Seite verschlechtert sich die mechanische Stabilität eines Materials mit zunehmender Porosität und Porengröße.<sup>[30]</sup> Daher ist es ratsam, für poröse Dielektrika ein Matrixmaterial zu wählen, welches bereits eine relativ niedrige Dielektrizitätskonstante aufweist, so dass diese dann durch Einführen von nicht zu vielen Poren weiter gesenkt werden kann. Dabei wird eine geschlossene und isolierte Porosität angestrebt, und die Poren dürfen nicht größer als ein Fünftel des kleinsten Abstandes zwischen den Leiterbahnen sein, da sonst Ladungsverluste und Kurzschlüsse durch eine fehlerhafte Isolierung auftreten können.

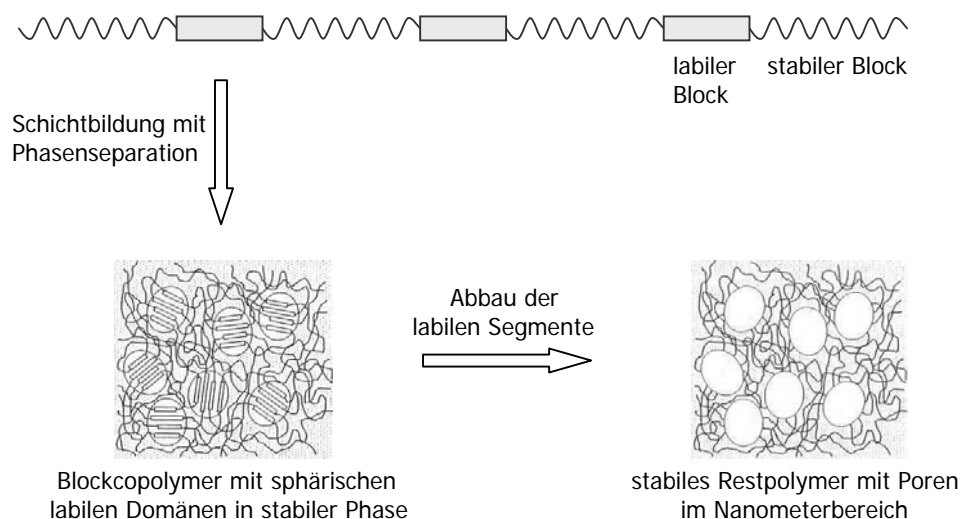
Poröse polymere Materialien werden laut IUPAC nach ihrer Porengröße als makro-, meso- und mikroporöse Polymere definiert. Makroporöse Polymere weisen Porengrößen  $> 50$  nm auf, mesoporöse Polymere besitzen Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm und mikroporöse Polymere zeichnen sich durch Porengrößen  $< 2$  nm aus.<sup>[31]</sup> Durch den Boom der Nanotechnologie werden mikro- und auch mesoporöse Polymere heutzutage meist als nanoporöse Polymere bezeichnet, daher wird der Begriff auch in dieser Arbeit verwendet.

Die ersten nanoporösen Materialien, die für Anwendungen als Isolatoren in der Mikroelektronik in Erwägung gezogen wurden, waren Aerogele und Xerogele.<sup>[26, 27]</sup> Beide Werkstoffe basieren auf thermisch sehr stabilen anorganischen Siliziumverbindungen, wobei die Poren im Falle der Aerogele unter superkritischen Bedingungen eingeführt werden und im Falle der Xerogele durch Verdampfung des Lösungsmittels. Dabei können Porositäten von bis zu 99 % und Dielektrizitätskonstanten von annähernd 1 erreicht werden, jedoch auf Kosten der mechanischen Stabilität. Ein weiterer Nachteil neben der Brüchigkeit dieser Materialien ist vor allem ihre hohe Hydrophilie; eine erhöhte Wasseraufnahme ( $\epsilon_r$  von Wasser = 80) führt zu einem Anstieg der Dielektrizitätskonstante des Gesamtsystems.

Vielversprechender sind Materialien auf Basis von anorganischen und organischen Polymeren, bei denen die Poren durch freiwerdende flüchtige Bestandteile während der Polymerisation oder durch spätere Zersetzung eines Porenbildners eingeführt werden. Bei letzterer Variante können Porenbildner und Matrix in Form eines Blockcopolymers oder eines Blends zusammengebracht werden, und die Zersetzung kann chemisch, thermisch oder photochemisch eingeleitet werden.

### 2.2.1 Darstellung über Blockcopolymere

Bei der Darstellung nanoporöser Dielektrika über Blockcopolymere werden der Porenbildner und die Matrix kovalent miteinander verknüpft. Voraussetzung ist, dass die labile Komponente unter Bedingungen zersetzt werden kann, unter denen das Matrixmaterial inert ist; soll der Porenbildner z. B. thermisch abgebaut werden, muss dessen Zersetzungstemperatur unter der Glasübergangstemperatur der stabilen Komponente liegen. Die stabilen und labilen Blöcke des Copolymers dürfen nicht mischbar sein, da eine Bildung von getrennten Domänen durch mikroskopische Phasenseparation erwünscht ist. Über die Länge der einzelnen Blöcke können das Entmischungsverhalten und somit die Domänengröße kontrolliert werden, welche die Porengröße und -verteilung nach der Zersetzung der labilen Phase definieren. Dabei darf der Anteil der labilen Phase 30 % nicht überschreiten, da sich sonst zylindrische oder lamellare Strukturen anstelle von sphärischen Domänen in der stabilen Matrix ausbilden würden.<sup>[32]</sup> Außerdem sollte eine makroskopische Phasenseparation vermieden werden, um zu große Poren zu vermeiden. Die einzelnen Schritte zur Darstellung von nanoporösen Dielektrika aus Blockcopolymeren sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung zur Präparation von nanoporösen Schichten über Blockcopolymere.

Auf diese Weise konnten nanoporöse Filme über Blockcopolymere z. B. aus Polyimiden als stabile und Polypropylenoxid als labile Komponente erfolgreich dargestellt werden.<sup>[33-36]</sup>

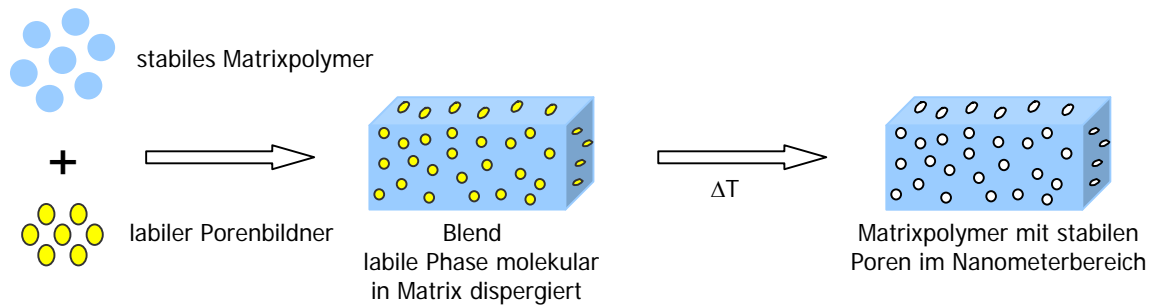
Dabei wurde bei einer Porosität von 19 % eine Verringerung der Dielektrizitätskonstante von 2,9 auf 2,3 gegenüber dem reinen Matrixpolymer erreicht. Ein weiteres Beispiel sind nanoporöse Polypentafluorostyrol-Filme, welche über Blockcopolymere mit Polymethylmethacrylat als labile Phase realisiert wurden.<sup>[37]</sup> Es entstanden Poren in der Größenordnung von 30-50 nm bei Dielektrizitätskonstanten von annähernd 1,8 und Porositäten von 15-40 %.

Der große Nachteil bei der Einführung von Poren über Blockcopolymere liegt in dem hohen synthetischen Aufwand und der geringen Flexibilität dieser Methode. Denn möchte man Porengröße, -anzahl oder -verteilung ändern, oder auch die stabile oder labile Phase austauschen, so muss jedesmal ein komplett neues Blockcopolymer synthetisiert werden. Darüber hinaus sinkt die mechanische Stabilität des Polymers beim Zersetzen des labilen Blocks, da die Kettenlänge abnimmt. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem man vernetzbare Gruppen in die Matrix einbaut.

### 2.2.2 Darstellung über Polymerblends

Stellt man nanoporöse Schichten über Blends aus einem stabilen und einem labilen Polymer her, so lässt sich die Porosität einfach durch verschiedene Abmischungen der beiden Komponenten variieren. Auch bei dieser Methode gilt wieder, dass das Matrixpolymer unter den Zersetzungsbedingungen des Porenbildners inert sein muss. Im Gegensatz zur Darstellung über Blockcopolymere müssen die beiden Komponenten hierbei allerdings gut mischbar sein, und das möglichst auf molekularer Ebene. Die Dimension der Poren wird durch die Größe der labilen Phase bestimmt und eine makroskopische Phasenseparation würde viel zu große Poren  $> 1 \mu\text{m}$  zur Folge haben. Für die Mikroelektronik werden dagegen Poren  $< 10 \text{ nm}$  angestrebt, wobei man in dieser Größenordnung kaum noch von Poren im klassischen Sinne sprechen kann, sondern eher von der Vergrößerung des Freien Volumens eines Polymers. Die Arbeitsschritte zur Darstellung von nanoporösen Isolatoren über Blends sind in Abbildung 2.4 skizziert.





**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung zur Präparation von nanoporösen Schichten über Blends.

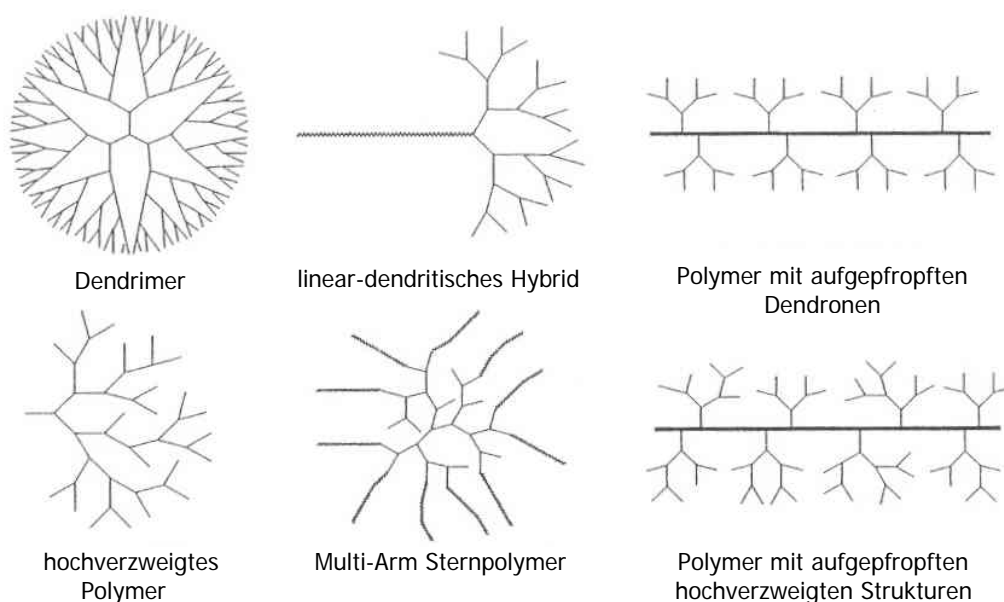
Bei der Präparation der Schichten mittels Spincoating muss zunächst ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, in dem beide Polymere gut löslich sind. Dann werden die beiden Polymerlösungen in entsprechenden Anteilen gemischt und die Gesamtlösung wird zu einem dünnen Film verarbeitet. Die stabile Komponente kann als fertiges Polymer oder als Oligomer, welches dann während der Zersetzung der labilen Phase auspolymerisiert, eingesetzt werden. Allerdings ist in letzterem Fall darauf zu achten, dass sich die Mischbarkeit mit dem Porenbildner von Oligomer zu Polymer nicht drastisch ändert, um eine Phasenseparation zu vermeiden. Eine weitere Möglichkeit eine Entmischung zu verhindern ist die kovalente Einbindung der labilen Phase in die Matrix.

Die Poren im Endprodukt sollen möglichst eine globulare Form besitzen. Da gute Mischbarkeit bei linearen Polymeren mit der Durchdringung der Ketten und Verschlaufungen einhergeht, sind diese weniger als Porenbildner geeignet. Es ist zwar möglich, lineare Polymere z. B. durch Zugabe von Tensiden in eine globulare Form zu „zwingen“, aber besser ist die Verwendung von Materialien, für die diese Molekülform charakteristisch ist: Sternpolymere, Dendrimere und hochverzweigte Polymere.

Nanoporöse Organosilikate basierend auf getemperten Methylsilsesquioxanen konnten bereits erfolgreich mit hochverzweigten<sup>[38]</sup> und sternförmigen<sup>[39]</sup> Poly- $\epsilon$ -Caprolactonen, funktionalisierten Cyclodextrinen<sup>[40]</sup> sowie hochverzweigten Polyglycidolen<sup>[41]</sup> als Porenbildner dargestellt werden. Nanoporöse Polyimid-Nanopartikel wurden durch den Einsatz von Polyacrylsäure als Porenbildner erhalten.<sup>[42]</sup> Auch das Polyphenylen SiLK<sup>®</sup> konnte z. B. mit Hilfe von labilen linearen und sternförmigen Polystyrol-Architekturen in ein nanoporöses Material mit teilweise sehr engen Porengrößenverteilungen überführt werden.<sup>[43-45]</sup>

## 2.3 Hochverzweigte Polymere

Hochverzweigte Polymere sind eine der Substanzklassen, die unter dem Oberbegriff dendritische Polymere zusammengefasst sind. Dendritische Polymere wiederum stellen neben linearen, vernetzten und verzweigten Polymeren eine der vier Hauptklassen bezüglich der Polymerarchitekturen dar. Neben den hochverzweigten Polymeren können den dendritischen Polymeren weitere Untergruppen zugeordnet werden: Dendrimere, linear-dendritische Hybride, Polymere mit aufgepfropften Dendronen (dendronisierte Polymere), Multi-Arm Sternpolymere und Polymere mit aufgepfropften hochverzweigten Strukturen (Abb. 2.5).<sup>[46]</sup>



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der verschiedenen dendritischen Polymere.

Die oberen drei Untergruppen aus Abbildung 2.4 sind perfekt verzweigte Strukturen mit einem Verzweigungsgrad von 1. Die Synthesen sind aufwendig; Dendrimere werden Schritt für Schritt über divergente oder konvergente Methoden aufgebaut und dendronisierte Polymere können durch Polymerisation von dendritischen Monomeren oder durch späteres Aufpfropfen der Dendronen erhalten werden.<sup>[47, 48]</sup> Die unteren drei Strukturen dagegen sind durch eine zufällige, statistische Verzweigung gekennzeichnet und können häufig relativ einfach in wenigen Schritten oder sogar über Eintopf-Synthesen dargestellt werden. Da bei hochverzweigten Polymeren außer dendritischen auch noch lineare und terminale Einheiten im Makromolekül vorhanden sind, haben sie kleinere Verzweigungsgrade als Dendrimere.

Trotz unregelmäßigem Wachstums und breiten Molmassenverteilungen weisen hochverzweigte Polymere analog den hochsymmetrischen Dendrimeren eine globulare Molekülform und eine hohe Dichte an funktionellen Gruppen auch im Molekülinnern auf, wobei die irregulär globularen Strukturen weniger dicht sind.

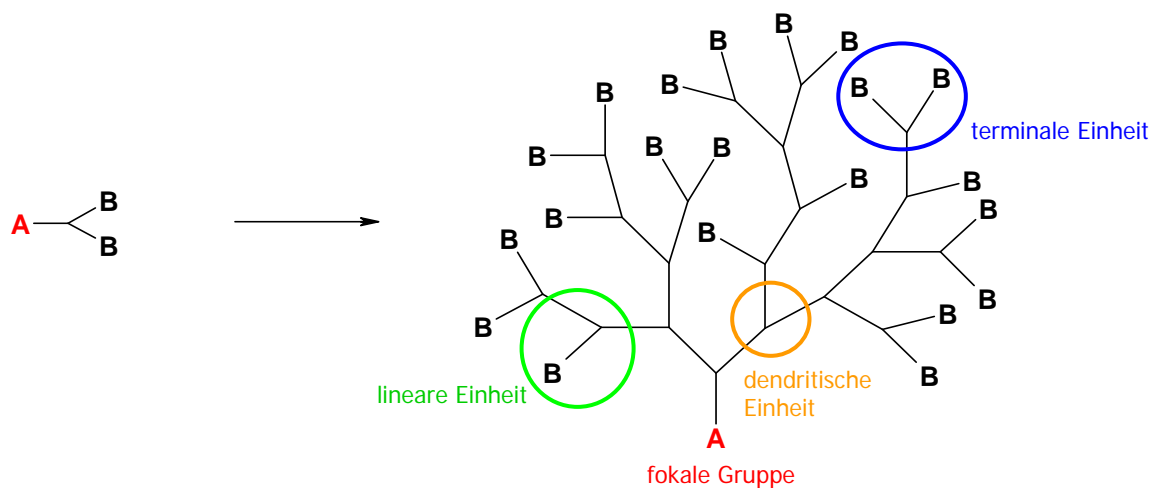
Hochverzweigte Polymere unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von ihren linearen Analoga. Dafür ist vor allem die große Anzahl an funktionellen Gruppen verantwortlich, was eine höhere chemische Reaktivität sowie bessere Löslichkeit und Mischbarkeit zur Folge hat. Extrem hydrophobe Polyphenylene können so – mit ausreichend Carboxylatgruppen bestückt – sogar in Wasser gelöst werden.<sup>[49]</sup> Thermische Eigenschaften können ebenfalls durch die Wahl der Endgruppen beeinflusst werden: Die Glasübergangstemperatur sinkt deutlich, wenn man bei aromatischen Polyestern Carbonsäure- durch Alkylestergruppen ersetzt.<sup>[50]</sup> Bei ähnlichen Molmassen weisen hochverzweigte Polymere verglichen mit entsprechenden linearen Polymeren geringere Lösungsviskositäten auf,<sup>[51]</sup> was auf weniger intermolekulare Verschlaufungen hinweist und häufig mit schlechteren mechanischen und Filmbildungseigenschaften einhergeht.

Die ersten hochverzweigten Polymere wurden bereits 1952 theoretisch beschrieben;<sup>[52]</sup> erste erfolgreiche Synthesen wurden aber erst Anfang der 80er Jahre veröffentlicht.<sup>[53]</sup> Mittlerweile ist das Gebiet enorm gewachsen, was eine Vielzahl an Übersichtsartikeln verdeutlicht.<sup>[54-59]</sup> Die relativ einfach und günstig in größeren Mengen herzustellenden hochverzweigten Polymere finden potentielle Anwendungen auf vielen Gebieten, z. B. in der homogenen Katalyse, als Additive in Beschichtungen und Sensoren,<sup>[60]</sup> als Makroinitiatoren,<sup>[61]</sup> oder als flüssigkristalline Substanzen.<sup>[62, 63]</sup> Kommerziell erhältlich sind bereits der hauptsächlich als Additiv in Polyurethan-Schäumen eingesetzte dendritische Polyester Boltorn® von der Firma Perstorp<sup>[64]</sup> und das hochverzweigte Polyesteramid Hybrane® von der Firma DSM, ein Additiv für Kunststoffe, Farben und Reinigungsmittel.<sup>[65]</sup>

### 2.3.1 Synthese über AB<sub>2</sub>-Monomere

Die klassische Methode zur Darstellung von hochverzweigten Polymeren erfolgt über Eintopfsynthesen von AB<sub>x</sub>-Monomeren (mit  $x \geq 2$ ), wobei immer nur eine A- und eine B-Funktion miteinander reagieren können. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung von AB<sub>2</sub>-Monomeren, daneben sind aber auch Synthesen über AB<sub>3</sub>-<sup>[66-68]</sup> sowie AB<sub>4</sub>- und AB<sub>6</sub>-Monomere<sup>[69]</sup> durchgeführt worden. Die Produkte sind auch bei hohen Molmassen noch löslich, da aufgrund der Monomerform keine Vernetzung auftreten kann. Neben

dendritischen, linearen und terminalen Einheiten ist in jedem Makromolekül – vorausgesetzt es tritt keine Zyklisierung auf – genau eine fokale Gruppe A vorhanden, welche eine nicht reagierte A-Funktion darstellt (Abb. 2.6). Da sich die A- und B-Funktion im selben Molekül befinden, sind die Monomere meist etwas schwerer zugänglich, außerdem kann es bei sehr reaktiven Funktionalitäten schon vor der eigentlichen Polymerisation zu unerwünschten Oligomerisierungen kommen.



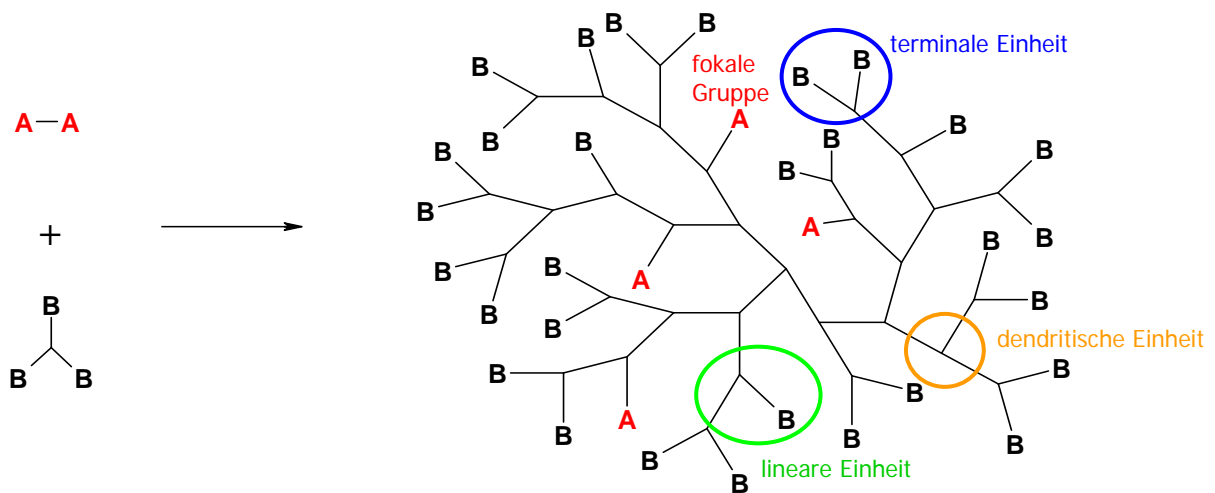
**Abb. 2.6:** Darstellung von hochverzweigten Polymeren über  $AB_2$ -Monomere.

Die hochverzweigten Polymere können mit Hilfe verschiedener Polymerisationsmethodiken dargestellt werden. Die meisten Synthesen basieren auf klassischen Stufenwachstumsreaktionen wie Polyaddition und Polykondensation;<sup>[70-72]</sup> es können aber auch ringöffnende Polymerisationen<sup>[73, 74]</sup> und selbstkondensierende Vinylpolymerisationen<sup>[75]</sup> verwendet werden.

### 2.3.2 Synthese über $A_2$ - und $B_3$ -Monomere

Die ersten hochverzweigten Polymere über  $A_2$ - und  $B_3$ -Monomere wurden erst Ende der 90er Jahre hergestellt.<sup>[76-78]</sup> Bei dieser Methode ist die Darstellung der Monomere meist einfacher, da nur einheitliche Funktionalitäten in einem Molekül vorhanden sind. Im Gegensatz zur Synthese über  $AB_2$ -Monomere können bei dieser Methode in den Produkten neben den dendritischen, linearen und terminalen Einheiten mehrere fokale Gruppen pro Makromolekül vorhanden sein (Abb. 2.7), so dass die Bildung von Zyklen verschiedener Größe und das Auftreten einer Vernetzung möglich sind. Der Gelpunkt ist dabei vom stöchiometrischen

Verhältnis der eingesetzten Monomere abhängig. Bei einem Verhältnis der funktionellen Gruppen A und B von 1:1 ist er bereits bei einem Umsatz von 71 % erreicht. Bei abweichenden Verhältnissen verschiebt er sich zu höheren Umsätzen der Komponente mit den funktionellen Gruppen im Unterschuss.<sup>[79]</sup>



**Abb. 2.7:** Darstellung von hochverzweigten Polymeren über A<sub>2</sub>- und B<sub>3</sub>-Monomere.

Der Gelpunkt, sowie die Molmasse und der Verzweigungsgrad, können nicht nur durch das stöchiometrische Verhältnis der Monomere, sondern auch durch die Monomerkonzentration, die Art der Monomerzugabe und den Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs beeinflusst werden.<sup>[80, 81]</sup> Führt man die Polymerisation z. B. in stark verdünnter Lösung durch, so wird die Bildung von Zyklen begünstigt, was zu einer Verschiebung des Gelpunktes zu höheren Umsätzen führt. Allerdings können so keine besonders hohen Molmassen erreicht werden.

Eine elegante Methode, die Gefahr der Vernetzung zu umgehen, besteht in der Verwendung von AA\*- und B\*B<sub>2</sub>-Monomeren, wobei durch selektive Reaktion der A\*- und B\*-Gruppen zunächst ein AB<sub>2</sub>-Zwischenprodukt entsteht, welches dann ohne Vernetzungsgefahr weiterreagieren kann.<sup>[82]</sup>

### 2.3.3 Verzweigungsgrad

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von hochverzweigten Polymeren ist der Verzweigungsgrad DB (engl. „degree of branching“). Definitionsgemäß ist der Verzweigungsgrad von Dendrimeren gleich 1 und der von linearen Polymeren gleich 0. Über

den Wert für ein hochverzweigtes Polymer lassen sich Aussagen darüber treffen, ob das Polymer in seinen Eigenschaften eher dendritischen oder linearen Strukturen ähnelt. Geht man bei der Synthese von hochverzweigten Polymeren über  $AB_2$ -Monomere von einem rein statistischen Verlauf der Polymerisation aus, d. h. alle A und B Gruppen der Monomere sowie terminalen und linearen Einheiten sind gleich reaktiv, so erhält man für DB einen Wert von 0,5. Zwei Methoden zur Berechnung des Verzweigungsgrades sind in der Literatur bekannt. Gleichung 2.2 gibt den DB nach Fréchet wieder:<sup>[70]</sup>

$$DB_{Fréchet} = \frac{T + D}{T + D + L} \quad (2.2)$$

T = Summe aller terminalen Einheiten

D = Summe aller dendritischen Einheiten

L = Summe aller linearen Einheiten

Diese Formel berücksichtigt nicht, dass es bei einem rein statistischen Wachstum immer eine terminale Einheit mehr als dendritische Einheiten gibt ( $T = D + 1$ ). Somit liefert sie nur bei hohen Molmassen, wenn annäherungsweise  $T \approx D$  gilt, genaue Werte. Eine Berechnung unabhängig von der Anzahl der terminalen Einheiten, die auch gute Ergebnisse für niedrige Polymerisationsgrade liefert, wurde von Frey formuliert:<sup>[83]</sup>

$$DB_{Frey} = \frac{2D}{2D + L} \quad (2.3)$$

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades kann mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) oder auf chemischem Weg geschehen. Voraussetzung für die NMR-spektroskopische Bestimmung sind eindeutig zu identifizierende Signale für die terminalen, linearen und dendritischen Einheiten. Der Verzweigungsgrad kann dann über das Verhältnis der Signalintegrale bestimmt werden. Wenn die einzelnen Einheiten strukturell zu ähnlich sind oder zu viele Bindungen zwischen den A- und B-Gruppen liegen, stößt diese Methode meist an ihre Grenzen. Bei der chemischen Bestimmung werden die im Makromolekül vorhandenen B-Gruppen mit einem geeigneten Reagenz modifiziert und anschließend kontrolliert zersetzt, so dass über den Abbau Aussagen über die vorher vorhandenen Struktureinheiten getroffen werden können.<sup>[84]</sup>

Der Verzweigungsgrad eines hochverzweigten Polymers kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Ein Beispiel ist der sogenannte Substituenteneffekt. Die B-Gruppen in den terminalen und linearen Einheiten sind meist nur in der Theorie genau gleich reaktiv. Treten durch sterische oder elektronische Effekte große Reaktivitätsunterschiede auf, erhält man einen niedrigeren DB, falls die terminalen B-Gruppen reaktiver sind, und einen höheren DB, falls die linearen B-Gruppen reaktiver sind.<sup>[85]</sup> Die gezielte Synthese von Polymeren mit hohen Verzweigungsgraden bis zu 1 kann über  $AB_2$ -Monomere, die instabile lineare Zwischenstufen bilden, durchgeführt werden. Die beiden B-Gruppen können dabei nicht unabhängig voneinander reagieren; sobald sich eine lineare Zwischenstufe gebildet hat, kann diese nur direkt weiter reagieren oder eine Rückreaktion eingehen.<sup>[86, 87]</sup>

### 2.3.4 Gelpermeationschromatographie

Die Kenntnis der Molmasse und der Molmassenverteilung ist für alle Polymere von enormer Bedeutung, da diese Kenngrößen einen großen Einfluss sowohl auf die physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Glasübergangstemperatur als auch auf die mechanischen Eigenschaften eines Polymers haben. Die am häufigsten zur Molmassenbestimmung verwendete Methode ist die Gelpermeationschromatographie GPC (auch als Größenausschlusschromatographie bezeichnet). Dabei wird ein Polymer in stark verdünnter Lösung auf eine Trennsäule aus einem heteroporösen Material, meistens wird ein Polystyrolgel verwendet, aufgetragen. Die Trennung erfolgt nach dem hydrodynamischen Radius, wobei kleinere Moleküle in die Poren der Säule hineindiffundieren können, größere hingegen nicht, so dass letztere schneller eluiert werden. Voraussetzung für zuverlässige Messergebnisse ist, dass die Polymere gut löslich sind und keine Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial eingehen.

Verschiedene Arten von Detektoren können zur Auswertung herangezogen werden: Konzentrationsdetektoren (RI-Detektoren), chemisch sensitive Detektoren (IR-/UV-Detektoren) und molmassenspezifische Detektoren (Viskositäts-/Lichtstredetektoren). Abgesehen von der Detektion durch Lichtstreuung ist bei allen anderen Methoden eine Kalibrierung mit Polymer-Standards bekannter Molmasse und besonders enger Molmassenverteilung nötig. Der Standard und die Probe müssen dabei ähnlich solvatisiert sein; sonst entsprechen ähnliche hydrodynamische Radien nicht den gleichen Molmassen und es werden verfälschte Werte erhalten. Da meistens lineare Polystyrole zur Kalibrierung verwendet werden, ist die Bestimmung der Molmassen und -verteilungen von

hochverzweigten Polymeren mit dieser Detektionsmethode kritisch. Aufgrund ihrer globularen Molekülform haben hochverzweigte Polymere verglichen mit ihren linearen Analoga eine höhere Knäuelichte und somit einen kleineren hydrodynamischen Radius, so dass zu niedrige Molmassen gemessen werden.<sup>[88]</sup>

Die sogenannte Universalkalibrierung, bei der das Produkt aus Grenzviskositätszahl und Molmasse mit dem Elutionsvolumen in Beziehung gesetzt wird, soll weitgehend unabhängig von der Molekülstruktur sein.<sup>[89]</sup> Mit dieser Methode werden höhere Molmassen als mit linearen Standards erhalten, die jedoch immer noch deutlich zu niedrig sind.<sup>[90]</sup>

Durch den Einsatz von Lichtstreuendetektoren kann eine Kalibrierung umgangen werden. Große Moleküle streuen das Licht sehr stark, so dass sie selbst in kleinsten Mengen noch detektiert werden können. Kleinere Moleküle haben eine geringere Streuintensität und sind deshalb meist unterrepräsentiert. Eine GPC mit Lichtstreuendetektion liefert für das Gewichtsmittel der Molmasse  $\overline{M}_w$  meist ziemlich genaue oder nur ein wenig zu hohe Werte, für das Zahlenmittel  $\overline{M}_n$  dagegen werden aufgrund unvollständiger Detektion der niedermolekularen Fraktionen zu hohe Werte erhalten. Dadurch werden die Werte für die Polydispersitäten ( $PD = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) dann unterschätzt. In Bezug auf  $\overline{M}_w$  liefert also die Detektion durch Lichtstreuung die genauesten Werte; bezüglich der Polydispersität sind allerdings die Werte mittels Kalibrierung mit linearen Standards verlässlicher, da sowohl  $\overline{M}_w$  als auch  $\overline{M}_n$  unterschätzt werden und somit der Quotient der Wirklichkeit näher kommt.

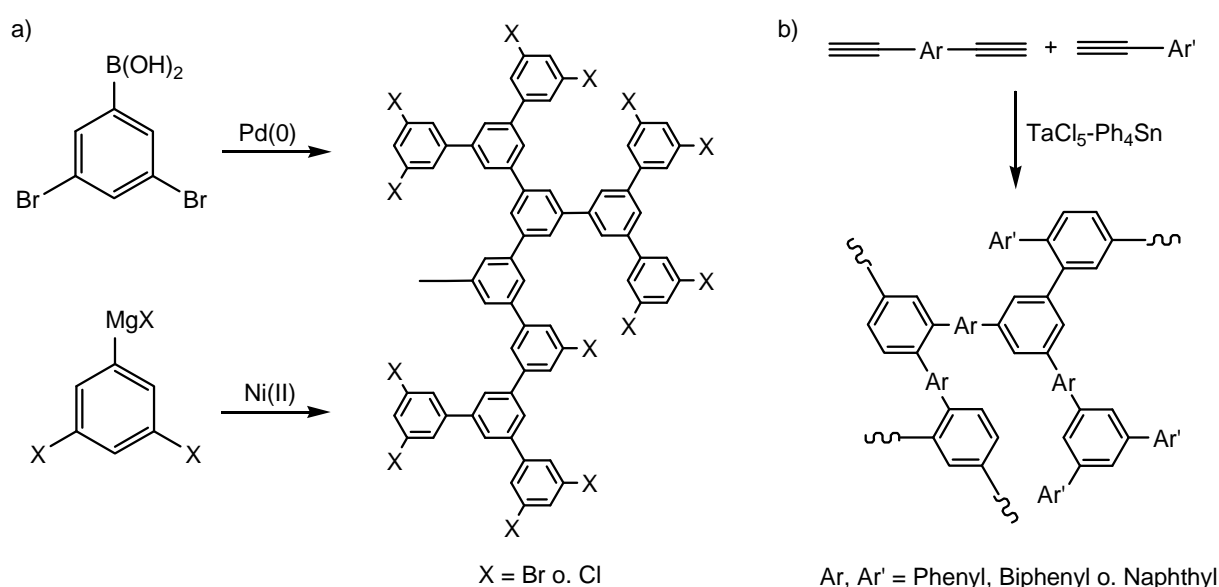
Darüber hinaus kann die hohe Dichte an funktionellen Gruppen bei der Analyse von hochverzweigten Polymeren mittels GPC ein Problem darstellen, falls Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial auftreten, die bei geringerer Verzweigung und Anzahl an funktionellen Gruppen vernachlässigt werden können.

## 2.4 Hochverzweigte Polyphenylene

Hochverzweigte Polyphenylene sind eine Substanzklasse, die neben Polyphenylen-Dendrimeren in den letzten zehn Jahren enorm an Bedeutung zugenommen hat. Im Gegensatz zu linearen Polyphenylenen weisen diese Polymere verzweigte und dicht gepackte Strukturen auf, welche im Falle der Polyphenylen-Dendrimere auf einer hoch geordneten und im Falle der hochverzweigten Polyphenylene auf einer eher statistischen Verknüpfung der aromatischen Ringe basieren. Die ersten hochverzweigten Polyphenylene wurden von Kim und Webster aus 3,5-Dibromphenylborsäure und 3,5-Dihalogenphenyl-Grignard-Reagenzien



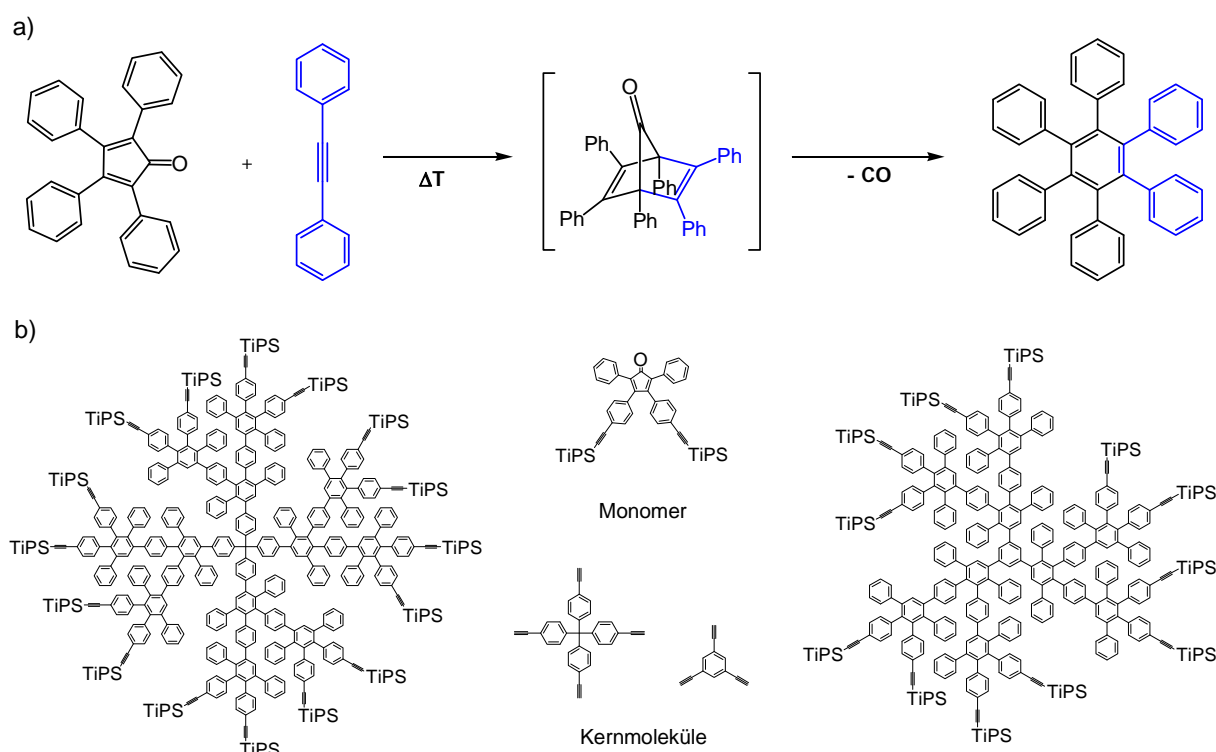
unter Palladium- bzw. Nickel-Katalyse dargestellt.<sup>[91]</sup> Weitere Methoden basieren auf der Trimerisierung von aromatischen Diinen mit Tantal- und Selen-Katalysatoren<sup>[92-94]</sup> und der basenkatalysierten Polyzyklisierung von Alkinen;<sup>[95]</sup> einige beispielhafte Synthesestrategien sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Die von Tang et al. über Polycyclotrimerisierung in hohen Ausbeuten dargestellten hochverzweigten Polyphenylene sind thermisch sehr stabil und weisen gute Löslichkeiten und Verarbeitbarkeiten auf. Abhängig von der Art zusätzlich eingeführter funktioneller Gruppen emittieren diese Polymere blaues Licht, können als Filme durch Photovernetzung in mikrostrukturierte Oberflächen überführt oder als Photolacke in optischen Einheiten verwendet werden und eignen sich zur Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen.<sup>[96]</sup>



**Abb. 2.8:** Synthese hochverzweigter Polyphenylene nach Kim<sup>[91]</sup> (a) und nach Tang<sup>[92]</sup> (b).

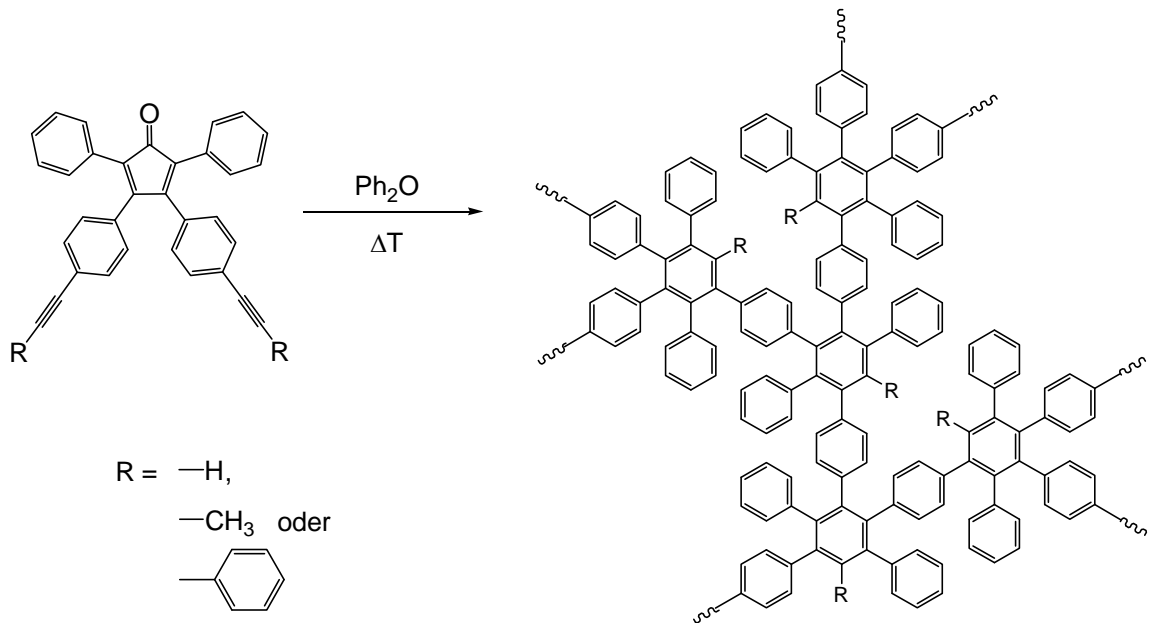
Die Diels-Alder-Reaktion<sup>[97, 98]</sup> stellt eine bedeutende Synthesemethode dar, und das nicht nur in der organischen Chemie bei der Totalsynthese von Naturstoffen, sondern auch in der Polymersynthese.<sup>[99]</sup> Erste Polymerisationen über diese Reaktion wurden bereits 1966 zur Synthese von linearen Polyphenylenen durchgeführt<sup>[100]</sup> und Mitte der 90er Jahre erneut aufgegriffen.<sup>[101]</sup> Mittlerweile wurde basierend auf der Diels-Alder-Cycloaddition von phenylierten Alkinen an phenylierte Cyclopentadienone mit anschließender Decarbonylierung eine Vielzahl an Polyphenylen-Dendrimern mit dicht gepackten Phenylringen dargestellt (Abb. 2.9).<sup>[4, 5, 102-104]</sup> Im Verlauf der Reaktion bildet sich ein bityklischer Übergangszustand – das sogenannte Diels-Alder-Addukt – aus dem anschließend Kohlenmonoxid eliminiert wird,

so dass sich ein vollaromatischer Sechsring bildet. Aufgrund ihrer definierten Größe und Struktur finden die Polyphenylen-Dendrimere Anwendung als Modellsubstanzen, die zum tieferen Verständnis der Eigenschaften polyaromatischer Systeme beitragen, und als organische Nanomaterialien mit einer Vielzahl an potentiellen Anwendungen, z. B. als Vorstufen für graphitanaloge Schichten oder Carbon-Nanotubes.<sup>[105, 106]</sup>



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung der Polyreaktion über Diels-Alder-Cycloaddition mit bizyklischem Übergangszustand am Beispiel von Tetraphenylcyclopentadienon und Phenylacetylen (a) und zweier auf diesem Wege synthetisierter Dendrimere (b). Die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe wird vor der eigentlichen Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid entfernt.

Auch hochverzweigte Polyphenylene wurden bereits über die Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Decarbonylierung synthetisiert (Abb. 2.10).<sup>[6, 7, 107, 108]</sup> Diese hochverzweigten Strukturen zeigten hohe thermische Stabilitäten, gute Löslichkeiten und eine gute Verarbeitbarkeit analog den Eigenschaften der entsprechenden Dendrimere,<sup>[109]</sup> demnach wirkt sich die geringere strukturelle Definiertheit gegenüber den Dendrimern bei diesen hochverzweigten Strukturen nicht nachteilig aus.



**Abb. 2.10:** Synthese hochverzweigter Polyphenylene nach Müllen.<sup>[6]</sup>

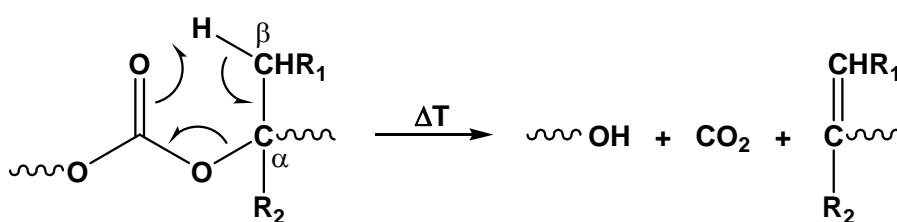
Polyphenylene sind generell thermisch und chemisch sehr stabil. Während allerdings viele lineare Polyphenylene durch ihre elektrische Leitfähigkeit charakterisiert sind, findet man bei hochverzweigten Polyphenylenen keine Leitfähigkeit, da eine erweiterte  $\pi$ -Konjugation aufgrund der dicht gepackten und stark verdrehten Phenylringe gehindert ist.<sup>[2]</sup> Die Eigenschaften der hochverzweigten Polyphenylene machen sie zu vielversprechenden Materialien für Anwendungen als Isolationsschichten in der Mikroelektronik, denn dort werden Merkmale wie geringe Leitfähigkeit, hohe thermische Stabilität, gute Verarbeitbarkeit und Löslichkeit, sowie niedrige Wasseraufnahme verlangt. Ein Beispiel für ein hochverzweigtes und vernetztes Polyphenylen, das bereits kommerziell erhältlich ist, ist SiLK<sup>®</sup>,<sup>[1]</sup> welches bereits in Kapitel 2.1 beschrieben wurde (Abb. 2.2).

## 2.5 Hochverzweigte Polycarbonate als Porenbildner

Lineare aromatische Polycarbonate sind technisch von großer Bedeutung. Sie sind thermisch sehr stabil, schlagzäh und transparent und finden Verwendung als optische Datenträger oder in elektronischen Bauteilen. Sie basieren auf Bisphenol A und werden industriell mittels Phasengrenzflächenkondensation mit Phosgen oder in der Schmelze durch Umesterung mit Diphenylcarbonat hergestellt.<sup>[110]</sup> Die Synthese kann auch über die ringöffnende

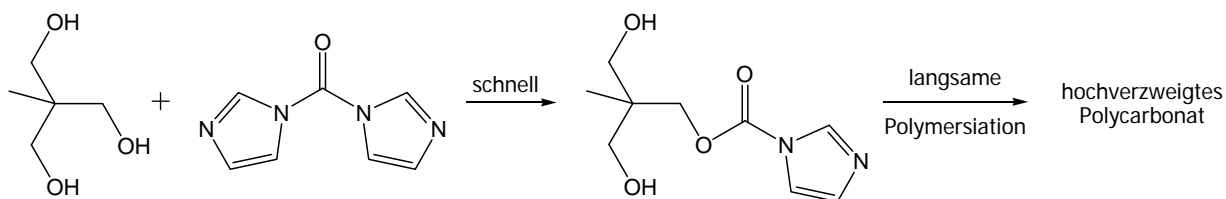
Polymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid durchgeführt werden;<sup>[111]</sup> auf diese Weise konnten auch schon hochverzweigte Strukturen dargestellt werden.<sup>[112]</sup>

Aliphatische Polycarbonate sind thermisch weniger stabil als ihre aromatischen Analoga, sie zersetzen sich meist bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C. Dabei werden die Strukturen um so instabiler, je höher das Substitutionsmuster des Carbonats ist; primäre Carbonate sind also am stabilsten, tertiäre am labilsten. Die Zersetzung erfolgt über eine  $\beta$ -H-Eliminierung, wobei Kohlenstoffdioxid, Alkohole und Olefine zurückbleiben (Abb. 2.11). Mehrere Alkylsubstituenten stabilisieren eine positive Teilladung am  $\alpha$ -Kohlenstoff im Übergangszustand, so dass die Zersetzungstemperatur verringert wird.<sup>[113]</sup>



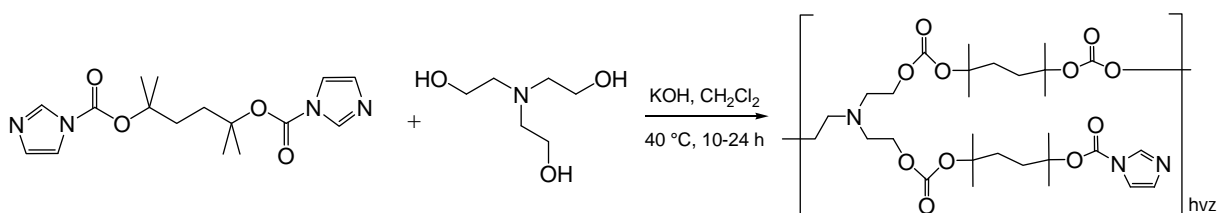
**Abb. 2.11:** Thermische Zersetzung der Carbonatgruppe über eine  $\beta$ -H-Eliminierung.

Somit sind aliphatische Polycarbonate aufgrund ihrer thermischen Labilität geeignete Kandidaten als Porenbildner. Allerdings sind hochverzweigte Strukturen wegen ihrer globularen Molekülform (vgl. Kap. 2.2.2) linearen Architekturen vorzuziehen. Bereits Mitte der 80er Jahre wurden thermolabile lineare aliphatische Polycarbonate – dargestellt unter Phasentransferkatalyse – beschrieben;<sup>[114-116]</sup> die ersten hochverzweigten Polycarbonate wurden erst Ende der 90er Jahre synthetisiert. Allerdings basierten diese auf einem trifunktionalen Derivat des Bisphenol A und waren demnach wie alle aromatischen Polycarbonate thermisch sehr stabil.<sup>[117]</sup> Wenig später wurden erste hochverzweigte aliphatische Polycarbonate basierend auf  $A_2$ - und  $B_3$ -Monomeren beschrieben.<sup>[118]</sup> Dabei bildet sich aus 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) und 1,1,1-Tri(hydroxymethyl)ethan zunächst eine  $AB_2$ -Zwischenstufe, wodurch eine gute Polymerisationskontrolle gegeben ist (Abb. 2.12).



**Abb. 2.12:** Synthese hochverzweigter aliphatischer Polycarbonate aus 1,1,1-Tri(hydroxymethyl)ethan und CDI.

Basierend auf dieser Reaktion von Carbonylimidazolen mit Alkoholen<sup>[119]</sup> konnten hochverzweigte thermolabile Polycarbonate aus Triethanolamin und 2,5-Dimethylhexan-2,5-dicarbonylimidazol dargestellt werden (Abb. 2.13).<sup>[8]</sup> Die Polymere zeigen ein gutes Abbauverhalten, die thermische Zersetzung beginnt bereits bei ca. 170 °C und bei 200 °C ist nach 20 Minuten ein Massenverlust von 90 % zu verzeichnen.

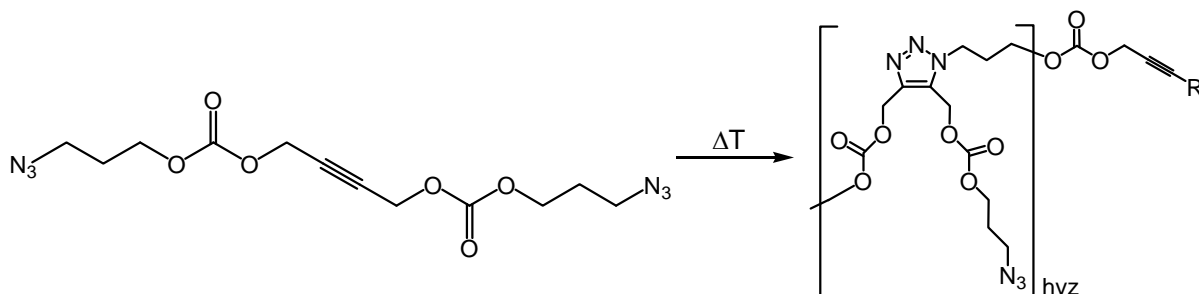


**Abb. 2.13:** Synthese hochverzweigter aliphatischer Polycarbonate aus Triethanolamin und 2,5-Dimethylhexan-2,5-dicarbonylimidazol.

Da bei allen bisher vorgestellten Synthesen von hochverzweigten Polycarbonaten die thermolabile Carbonatgruppe erst durch die Polymerisationsreaktion eingeführt wurde, spricht man in diesen Fällen von einer Synthese über die sogenannte Polymerroute. Demgegenüber steht die Monomerroute, bei der die thermolabile Funktion bereits im Monomer vorhanden ist. Dabei müssen die Reaktionsbedingungen der Polymerisation sehr mild sein, um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden.

Die in der organischen Chemie weit verbreitete und erstmals von Huisgen Anfang der 60er Jahre systematisch untersuchte 1,3-dipolare Cycloaddition<sup>[120]</sup> stellt eine geeignete Polymerisationsreaktion dar. Dabei ist besonders die Addition von Aziden an Alkine von großer Bedeutung. Bereits Ende der 60er Jahre konnten auf diese Weise lineare Polymere dargestellt werden.<sup>[121, 122]</sup> Die Reaktion kann thermisch<sup>[123]</sup> oder katalytisch bei Raumtemperatur<sup>[124]</sup> durchgeführt werden und ist aufgrund ihres großen Potentials zur

relativ einfachen Einführung funktioneller Gruppen und Molekülteile eine der Reaktionen, die unter dem Begriff „Click-Chemie“ zusammengefasst wurden.<sup>[125]</sup> Über diese Reaktion konnten unter milden Bedingungen bei Temperaturen unter 60 °C AB<sub>2</sub>-Monomere, die bereits Carbonatgruppen enthielten, polymerisiert werden (Abb. 2.14).<sup>[126]</sup>



**Abb. 2.14:** Synthese hochverzweigter Poly(1,2,3-triazol)carbonate aus AB<sub>2</sub>-Monomeren über die 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Alkine.

Die hochverzweigten Poly(1,2,3-triazol)carbonate zeigen ein zweistufiges Abbauverhalten bei 240 °C und 400 °C. Bei 500 °C ist die Zersetzung beendet, übrig bleiben etwa 15 % der Ausgangsmasse.

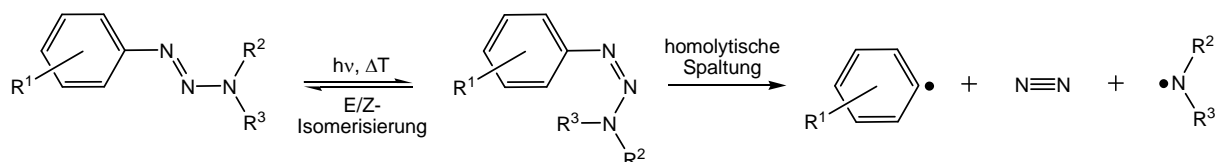
## 2.6 Hochverzweigte Polytriazenester als Porenbildner

Die Substanzklasse der hochverzweigten Polytriazenester enthält als labiles Strukturelement Triazengruppen, oder genauer betrachtet 1-Aryl-3,3-dialkyltriazene. Dieses Strukturelement wurde bereits im 19. Jahrhundert als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Synthese von Azofarbstoffen beschrieben.<sup>[127]</sup> Mitte der 50er Jahre rückten diese Verbindungen wieder ins Interesse der Forschung aufgrund ihrer Tumor inhibierenden Eigenschaften.<sup>[128, 129]</sup>

Niedermolekulare Triazene sind gut charakterisierte Verbindungen, die sich bei Temperaturen über 100 °C vollständig in flüchtige Bestandteile zersetzen; und auch bei linearen Polymeren mit Triazengruppen im Rückgrat sowie entsprechenden Modellverbindungen konnten gute thermische Abbaubarkeiten beobachtet werden.<sup>[130]</sup>

Zusätzlich können diese Verbindungen auch photochemisch durch Bestrahlung mit UV-Licht abgebaut werden, wenn die Triazengruppe mit einem geeigneten Chromophor verknüpft ist. Der wahrscheinlichste Zersetzungsmechanismus sowohl bei der Photolyse als auch bei der Thermolyse verläuft über homolytische Bindungsbrüche unter Bildung von Radikalen und

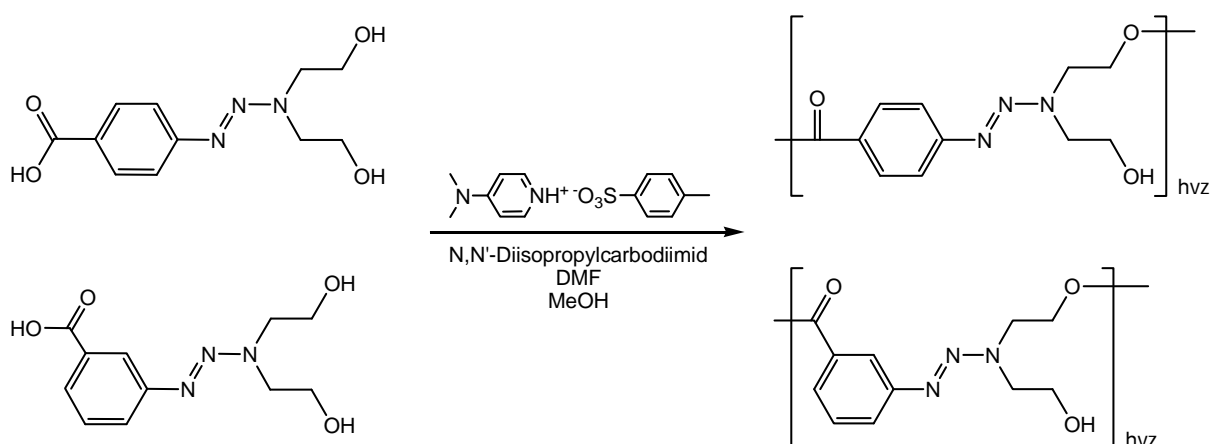
anschließender Stickstoffbildung (Abb. 2.15).<sup>[131]</sup> Substituenten am aromatischen Ring üben dabei einen Einfluss auf die Stabilisierung der Triazengruppe aus; während elektronenziehende Gruppen die Stabilität erhöhen, fördern elektronenschiebende Substituenten die Zersetzung der Triazengruppe.



**Abb. 2.15:** Postulierter Zersetzungsmechanismus von Triazenverbindungen.

Anwendung finden lineare Polymere mit labilen Triazeneinheiten in der Resisttechnik bei der Mikrostrukturierung von Oberflächen.<sup>[132, 133]</sup>

Hochverzweigte Polymere mit Triazengruppen wurden erstmals im Jahre 2001 in Form von hochverzweigten thermo- und photolabilen Polytriazenestern synthetisiert.<sup>[9]</sup> Die Polyreaktion erfolgt dabei über eine Polykondensation von AB<sub>2</sub>-Monomeren, die bereits die Triazengruppen enthalten. Die Veresterung findet unter milden Bedingungen statt, so dass Nebenreaktionen durch einen vorzeitigen Abbau der labilen Einheiten vermieden werden (Abb. 2.16). So konnten hochverzweigte Polymere mit einem Verzweigungsgrad von rund 0,5 und Molmassen  $\overline{M}_n$  von bis zu 10 000 g/mol erhalten werden. Der thermische Abbau der Polytriazenester beginnt bei 165 °C und nach 15 Minuten bei 250 °C ist bereits ein Massenverlust von 50 % zu beobachten. Die vollständige Zersetzung in flüchtige Bestandteile findet allerdings erst bei Temperaturen über 600 °C statt.



**Abb. 2.16:** Synthese hochverzweigter Polytriazenester über Veresterung von AB<sub>2</sub>-Monomeren mit labilen Triazengruppen.

Die hochverzweigten Polytriazenester konnten auch schon erfolgreich als Porenbildner in stabile Matrixpolymere eingebettet werden.<sup>[134]</sup> Dabei wurden gleichmäßige Filme des Polybenzocyclobutans DVS-BCB (Tetramethyldivinylsiloxan-bisbenzocyclobutan) mit einem Anteil von 16 % eines hochverzweigten Polytriazenesters hergestellt. Nach der Zersetzung des hochverzweigten Porenbildners konnte eine Verringerung der Dielektrizitätskonstante gegenüber der reinen DVS-BCB-Matrix festgestellt werden.



### 3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung neuer thermisch stabiler hochverzweigter Polyphenylene, die als Matrixmaterialien für nanoporöse Isolatorsysteme mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten verwendet werden können. Die hohe Verzweigung der Polymere soll dabei gute Löslichkeiten und Mischbarkeiten mit Porenbildnern gewährleisten. Strukturelle Vielfalt wird durch die Verwendung verschiedener Monomersysteme angestrebt; so sollen  $A_2$ -,  $B_3$ - und  $AB_2$ -Monomere sowie auch ein lineares AB-Monomer zur Verdünnung der Verzweigung für die Polymersynthese verwendet werden. Dabei ist eine gründliche Strukturaufklärung notwendig, um später die gewünschte Verzweigung und somit die Eigenschaften der Polymere einstellen zu können.

Zusätzlich zur Synthese der Polyphenylene sollen in vorausgehenden Arbeiten beschriebene thermolabile hochverzweigte Polycarbonate<sup>[135]</sup> und thermo- und photolabile hochverzweigte Polytriazenester<sup>[136]</sup> dargestellt und mit neuen Endgruppen modifiziert werden. Die Endgruppen sind so auszuwählen, dass eine gute Kompatibilität der Porenbildner mit der Polyphenylenmatrix erreicht wird. Außerdem darf sich das Zersetzungsverhalten der Polymere durch die Einbindung neuer Endgruppen nicht drastisch verschlechtern.

Anschließend sollen Blends aus den hochverzweigten Polyphenylenen als Matrix mit den verschiedenen Porenbildnern in Form von dünnen Schichten hergestellt und charakterisiert werden. Im Hinblick auf die potentielle Anwendung der Materialien als Isolatoren in der Mikroelektronik sind dabei neben der Mischbarkeit der beiden Komponenten und dem Abbauverhalten der Porenbildner vor allem die Entwicklung der Dielektrizitätskonstanten und Untersuchungen zum Nachweis von Poren in den Materialien von besonderem Interesse.

Die Aufgabenstellung lässt sich also in folgende drei Teilschritte gliedern:

1. Synthese von hochverzweigten Polyphenylenen über die Diels-Alder-Cycloaddition von phenylierten Cyclopentadienonen mit phenylierten Alkinen als Matrixpolymere
  - 1.1 Synthese und Charakterisierung von  $A_2$ -,  $B_3$ -,  $AB_2$ - und AB-Monomeren
  - 1.2 Synthese der hochverzweigten Polymere
  - 1.3 Charakterisierung der Polymere hinsichtlich Struktur, Molekulargewicht, thermischer, photochemischer und mechanischer Stabilität

2. Synthese von modifizierten hochverzweigten Polycarbonaten und Polytriazenestern als Porenbildner
  - 2.1 Monomer- und Katalysatorsynthese
  - 2.2 Synthese und Charakterisierung der modifizierten hochverzweigten Polymere
  - 2.3 Untersuchung des thermischen – und im Fall der Polytriazenester auch des photochemischen – Abbauverhaltens der hochverzweigten Polymere
3. Herstellung und Charakterisierung von Blends in Form von dünnen Schichten aus den synthetisierten Matrixpolymeren und Porenbildnern
  - 3.1 Untersuchung der Mischbarkeit der verschiedenen Polyphenylene mit den Porenbildnern
  - 3.2 Untersuchung des Abbaus der Porenbildner in der Polyphenylenmatrix
  - 3.3 Verifizierung der Porenbildung und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

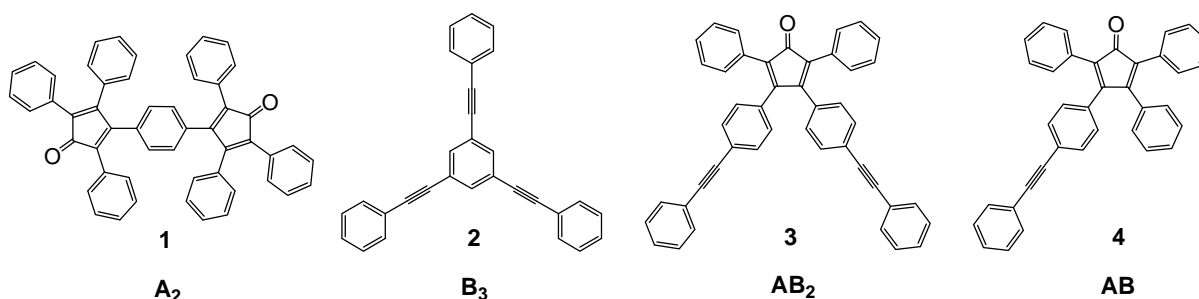
Die Basis dieser Arbeit liegt in der Synthese und eingehenden Charakterisierung neuer hochverzweigter Polyphenylene mit hoher thermischer Stabilität und guter Löslichkeit. Dies umfasst zunächst die Synthese geeigneter Monomere sowie die spätere Polymerisation der dargestellten niedermolekularen Verbindungen. Von grundlegendem Interesse ist dabei die Abstufung der Verzweigung der über unterschiedliche Ansätze dargestellten Polymere, da hieraus auch neue Erkenntnisse über diese sehr starren verzweigten Strukturen gewonnen werden können. Darauf aufbauend sollen dann mit modifizierten hochverzweigten Polycarbonaten und Polytriazenestern als Porenbildner Blends hergestellt und zu nanoporösen Schichten weiterverarbeitet werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Hochverzweigte Polyphenylene basierend auf $A_2/B_3$ -, $AB_2$ - und $AB_2/AB$ -Monomeren

#### 4.1.1 Monomersynthese

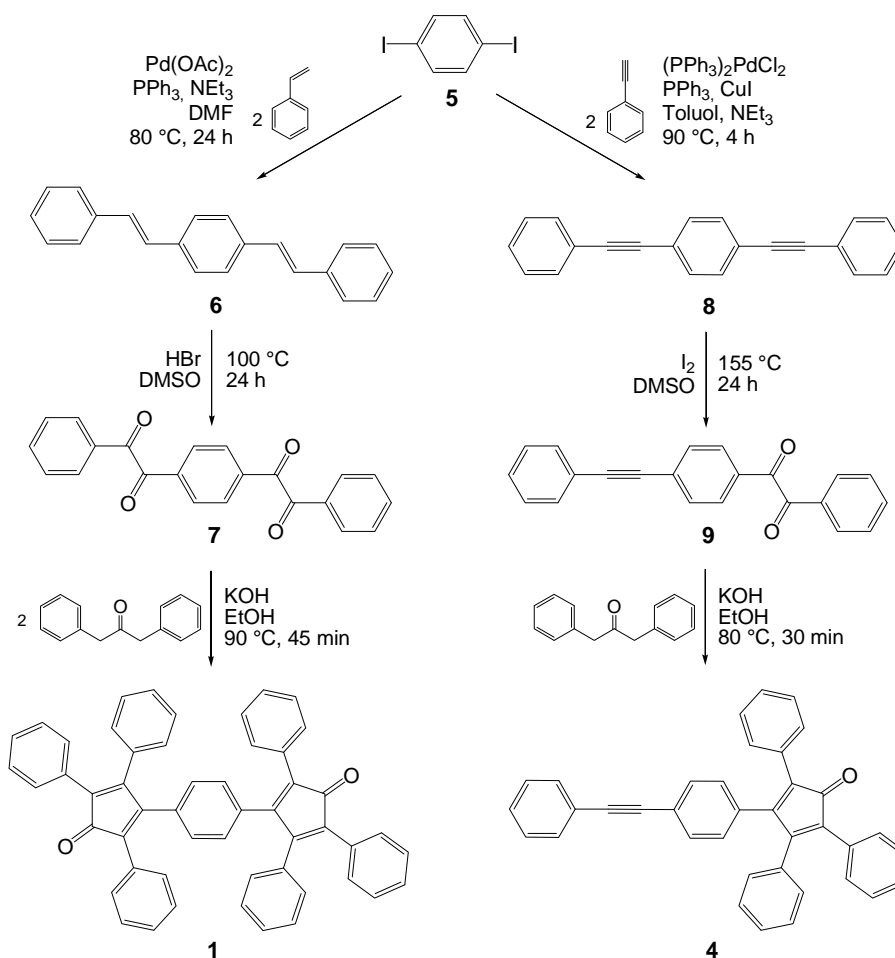
Für die Synthese der hochverzweigten Polyphenylene wurde die Diels-Alder-Cycloaddition von Alkinen mit Cyclopentadienonen als Polymerisationsreaktion gewählt. Dabei wurde eine strukturelle Variabilität durch die Verwendung von unterschiedlichen Synthesemethoden angestrebt, so dass mehrere Monomere mit vollständig phenylierten Alkin- und Cyclopentadienon-Gruppen in verschiedenen Anordnungen im Molekül synthetisiert wurden. Die Cyclopentadienon-Gruppe ist dabei als die A-Funktionalität definiert und die Alkin-Gruppe als die B-Funktionalität. Die verwendeten Monomere sind in Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abb. 4.1:** Verwendete Monomere zur Synthese der hochverzweigten Polyphenylene.

Die Synthesen des  $A_2$ -Monomers 3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) (**1**) und des  $AB$ -Monomers 3-(4-(Phenylethynyl)phenyl)-2,4,5-triphenylcyclopentadienon (**4**) wurden ausgehend von 1,4-Diiodbenzol (**5**) jeweils in drei Stufen durchgeführt (Abb. 4.2). Die erste Stufe war in beiden Fällen eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion: Zur Synthese von 1,4-Bis(phenylethenyl)benzol (**6**) kam eine Heck-Reaktion<sup>[137]</sup> mit Styrol zum Einsatz und für die Darstellung von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (**8**) wurde eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung<sup>[138]</sup> mit Phenylacetylen angewendet. Die Oxidation der in guten Ausbeuten erhaltenen ungesättigten Verbindungen **6** und **8** zu den Diketonen **7** und **9** wurde mit auf Dimethylsulfoxid (DMSO) basierenden Reagenzien durchgeführt. Dieser Syntheseweg wurde erstmals von Yusubov et al. beschrieben<sup>[139, 140]</sup> und umgeht den

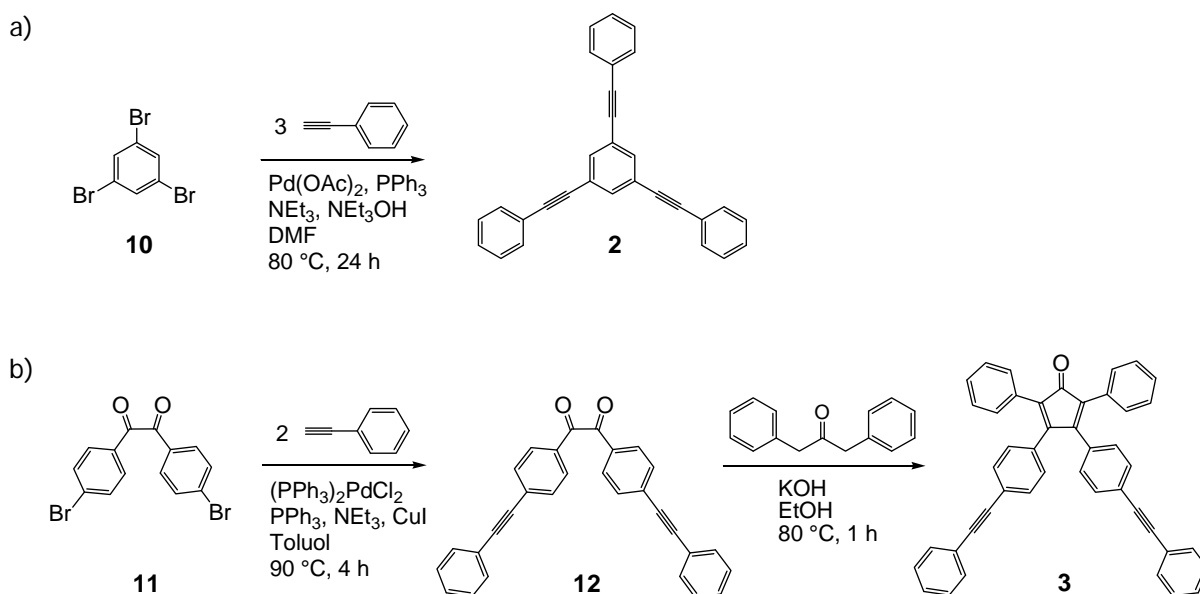
klassischen zweistufigen Synthesansatz über Diol als Zwischenprodukt. Die Doppelbindungen werden dabei durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure in DMSO in Diketone überführt und die Dreifachbindungen durch die Verwendung von Iod in DMSO. Im Fall von 1-(Phenylglyoxaloyl)-4-(phenylethynyl)benzol (**9**) war es nicht möglich, die Bildung des vollständig oxidierten Nebenproduktes 1,4-Bis(phenylglyoxaloyl)benzol (Verbindung **7**) zu vermeiden, was allerdings nur einen geringen Nachteil darstellt, da das Nebenprodukt nach der Aufreinigung des Produktgemisches zur Synthese des A<sub>2</sub>-Monomers **1** verwendet werden kann.



**Abb. 4.2:** Synthese des A<sub>2</sub>-Monomers 3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) (**1**) und des AB-Monomers 3-(4-(Phenylethynyl)phenyl)-2,4,5-triphenylcyclopentadienon (**4**).

Die Knoevenagel-Kondensation ist eine gut beschriebene Methode zur Synthese von Cyclopentadienonen.<sup>[141]</sup> Daher wurde diese basenkatalysierte Reaktion der beiden Diketone **7** und **9** mit 1,3-Diphenylacetone als letzte Stufe bei den Synthesen der A<sub>2</sub>- und AB-Monomere **1** und **4** eingesetzt.

Das B<sub>3</sub>-Monomer 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol (**2**) wurde durch eine Heck-Reaktion von 1,3,5-Tribrombenzol (**10**) und Phenylacetylen dargestellt, und das AB<sub>2</sub>-Monomer 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (**3**) konnte in zwei Stufen zunächst über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Phenylacetylen an 4,4'-Dibrombenzil (**11**) zu 4,4'-Bis(phenylethynyl)benzil (**12**) und anschließend über eine Knoevenagel-Kondensation mit 1,3-Diphenylaceton in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abb. 4.3).

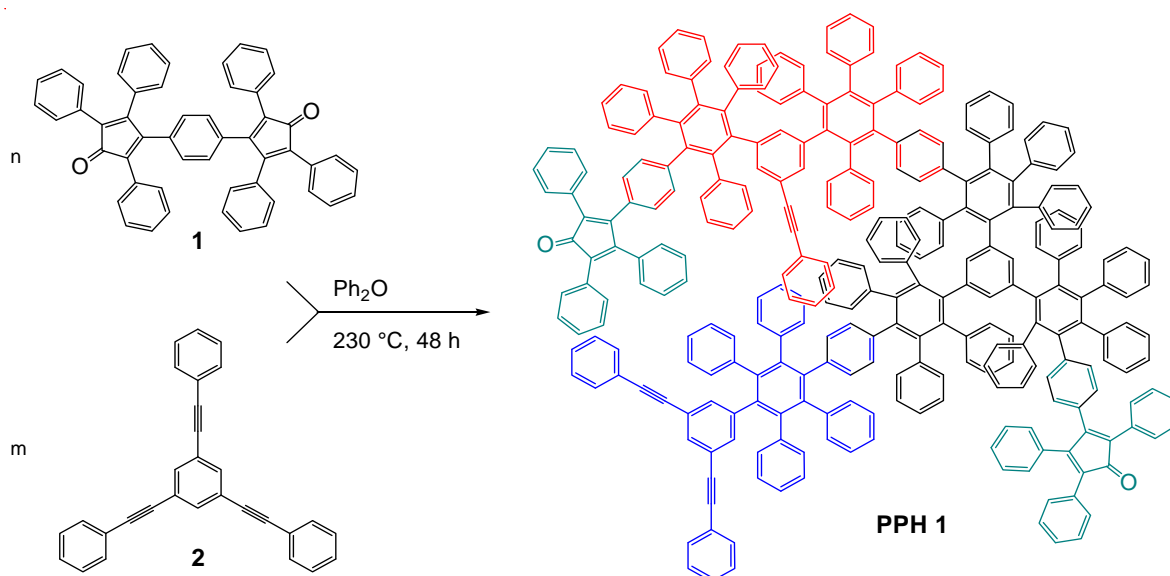


**Abb. 4.3:** Synthese des B<sub>3</sub>-Monomers 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol (**2**) (a) und des AB<sub>2</sub>-Monomers 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (**3**) (b).

#### 4.1.2 Polymersynthese

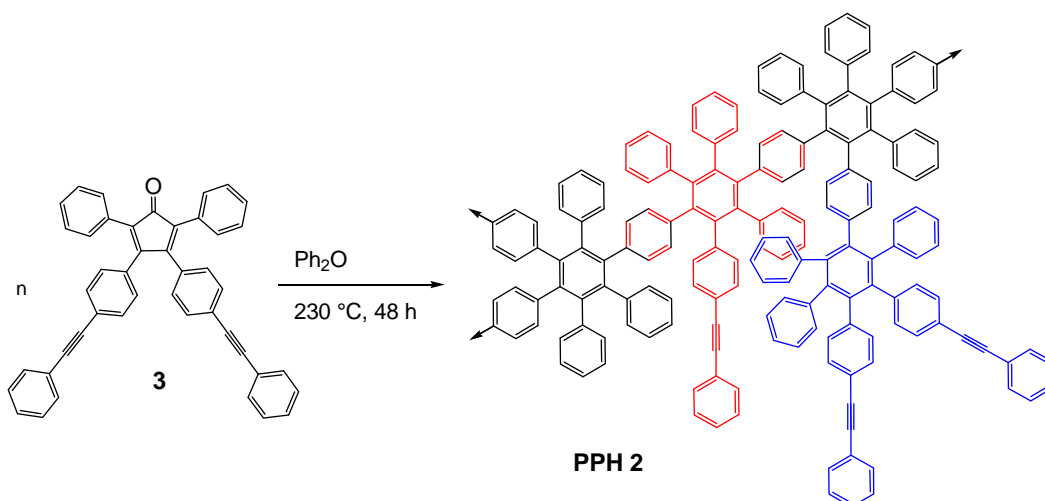
Die Synthesen der verschiedenen hochverzweigten Polyphenylene wurden unter analogen Bedingungen bei einer Temperatur von 230 °C in Diphenylether durchgeführt. Dabei betrug die Monomerkonzentration jeweils 0,3 mol/L und die Reaktionszeiten variierten von 24 h bis zu 192 h; die meisten Reaktionen wurden nach 48 h beendet, da nach dieser Zeit ein ausreichend hohes Molekulargewicht erhalten wird. Die Polymerisationsreaktion verläuft über einen bizyklischen Übergangszustand, das Diels-Alder-Addukt aus den Cyclopentadienon- und Alkin-Funktionen, aus dem anschließend Kohlenstoffmonoxid eliminiert wird, so dass ein vollständig konjugierter Benzolring entsteht (vgl. Abb. 2.9 a). Die Polymere sind hellbraune Feststoffe und wurden in guten Ausbeuten von rund 80 % erhalten.

Die A- und B-Funktionalitäten aller Monomere sind vollständig mit Phenylresten substituiert; daher basieren die verschiedenen Polymerrückgrate alle auf Hexaphenylbenzoleinheiten, die sich lediglich in ihrer Verknüpfung unterscheiden. Die Positionen der Verknüpfung der einzelnen Einheiten sind abhängig von den Strukturen der entsprechenden Monomere und der Stereochemie des Diels-Alder-Adduktes. Im Falle von Polymer **PPH 1** (Abb. 4.4), welches durch Polymerisation von A<sub>2</sub>-Monomer **1** und B<sub>3</sub>-Monomer **2** dargestellt wurde, sind die zwei Phenylringe in 1,3- oder 1,4-Position der Hexaphenylbenzoleinheiten verknüpft. Ursprünglich zu Monomer **1** gehörende Phenylringe sind über ihre para-Positionen verknüpft, während von Monomer **2** stammende Phenylringe 1,3,5-substituiert sind und abhängig vom Umsatz der Alkin-Gruppen zu Hexaphenylbenzoleinheiten die Verzweigungspunkte der typischen Struktureinheiten von hochverzweigten Polymeren – terminale, lineare und dendritische Einheiten – darstellen.



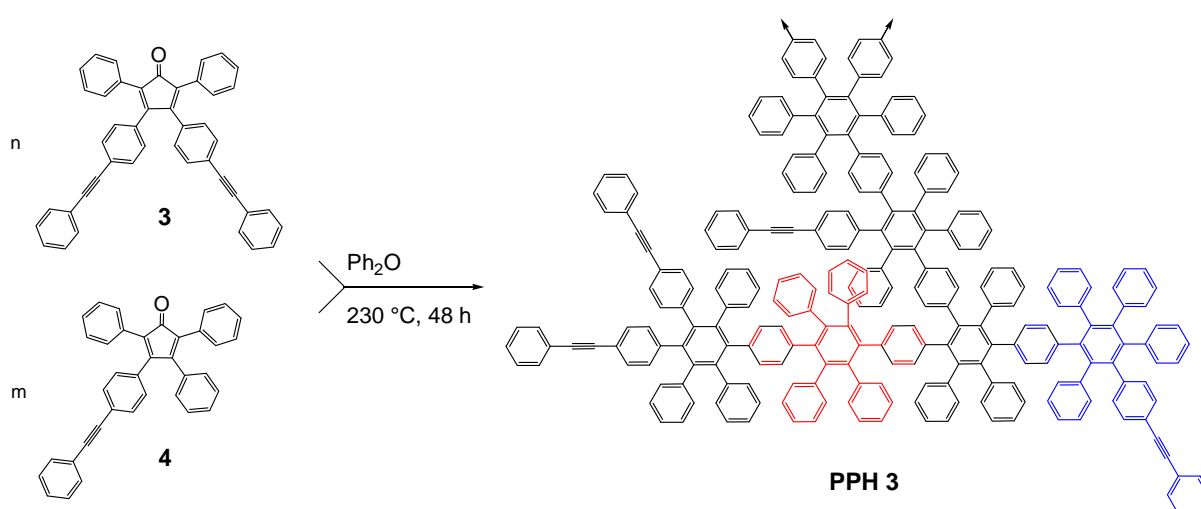
**Abb. 4.4:** Synthese von **PPH 1** durch Polymerisation von A<sub>2</sub>-Monomer **1** und B<sub>3</sub>-Monomer **2** (blau: terminale B<sub>2</sub>b-Einheit; rot: lineare Bb<sub>2</sub>-Einheit; schwarz: dendritische b<sub>3</sub>-Einheit; türkis: unreaktierte A-Gruppen).

Bei dem durch Polymerisation des AB<sub>2</sub>-Monomers **3** erhaltenen Polymer **PPH 2** (Abb. 4.5) sind die Hexaphenylbenzoleinheiten über drei para-substituierte Phenylringe in 1,2,4-Position verknüpft. In den terminalen und linearen Struktureinheiten sind die verbindenden Phenylringe durch unreaktierte Phenylethynylgruppen ersetzt.



**Abb. 4.5:** Synthese von **PPH 2** durch Polymerisation von  $AB_2$ -Monomer **3** (blau: terminale  $aB_2$ -Einheit; rot: lineare  $aBb$ -Einheit; schwarz: dendritische  $ab_2$ -Einheit).

Polymer **PPH 3** basiert auf dem  $AB_2$ -Monomer **3** und dem  $AB$ -Monomer **4** (Abb. 4.6). Bei dieser Struktur sind benachbarte Hexaphenylbenzoleinheiten ebenfalls nur durch para-substituierte Phenylringe verknüpft. Abhängig davon, aus welchem Monomer die entsprechende Hexaphenylbenzoleinheit gebildet wurde, sind die Verknüpfungen in 1,2,4-Position für dendritische Einheiten aus  $AB_2$ -Monomer **3** und in 1,3- oder 1,4-Position für gelegentliche lineare Einheiten aus  $AB$ -Monomer **4** zu finden. Auch hier sind die verbindenden Phenylringe in den terminalen und linearen Struktureinheiten durch unreaktierte Phenylethynylgruppen ersetzt.



**Abb. 4.6:** Synthese von **PPH 3** durch Polymerisation von  $AB_2$ -Monomer **3** und  $AB$ -Monomer **4** (blau: terminale  $aB$ -Einheit; rot: lineare  $ab$ -Einheit; schwarz: terminale, lineare und dendritische  $aB_2$ -,  $aBb$ - und  $ab_2$ -Einheiten).

### 4.1.3 Molmassenbestimmung mittels GPC

Alle dargestellten Polyphenylene zeigen eine gute Löslichkeit in typischen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Toluol oder Tetrahydrofuran (THF). Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten wurden GPC-Messungen sowohl mit angeschlossener Lichtstreuendetektion als auch mit einem RI-Detektor unter Kalibrierung mit linearen Polystyrolstandards durchgeführt. Zur Diskussion der  $\overline{M}_w$ -Werte werden die Daten aus der Lichtstreuendetektion herangezogen, da diese bei hochverzweigten Polymeren die präziseren Werte darstellen und keine Kalibrierung mit linearen Standards nötig ist. Für die Polydispersitäten werden dagegen die Werte aus der RI-Detektion verwendet, da bei der Lichtstreuung niedermolekulare Anteile der Detektion entgehen und somit die  $\overline{M}_n$ -Werte überschätzt und die Polydispersitäten unterschätzt werden (vgl. Kap. 2.3.4).

Im Allgemeinen sind die Molekulargewichte der  $A_2+B_3$ -Polyphenylene **PPH 1a-1j** (Tabelle 4.1) niedriger als die der  $AB_2$ -Polyphenylene **PPH 2a-2k** (Tabelle 4.2). Durch die Einführung von mehr AB-Monomeren in die  $AB_2$ -Struktur (Polymere **PPH 3a** und **3b**, Tabelle 4.3) sinkt das Molekulargewicht. Die Tabellen 4.1-4.3 zeigen die GPC-Daten ausgewählter Polyphenylene, ausführliche Daten zu allen synthetisierten Polyphenylenen sind in den Tabellen 6.2, 6.4 und 6.6 in Kapitel 6.2.2 aufgelistet.

Im Falle der Polyphenylene **PPH 2a-2c** kann ein Ansteigen des Molekulargewichts mit der Reaktionszeit beobachtet werden. Darüber hinaus erhöhen sich die Polydispersitäten drastisch bei längeren Reaktionszeiten, was den Erwartungen für ein  $AB_2$ -System entspricht.<sup>[142]</sup> Mit fortschreitendem Monomerumsatz bei längeren Reaktionszeiten steigt die Polydispersität von 5,6 für **PPH 2a** auf den sehr hohen Wert von 30,1 für **PPH 2c** an; solch ein Anstieg ist typisch für hochverzweigte Polymere.

**Tab. 4.1:** GPC-Daten ausgewählter  $A_2+B_3$ -Polyphenylene **PPH 1**.

<b>PPH 1</b>	Äquivalente $A_2 : B_3$	Ansatzgröße [g]	Reaktionszeit [h]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	1 : 1	0,64	48	49900	2,5
<b>b</b>	1 : 1	0,53	96	37400	3,8
<b>c</b>	1 : 1	1,07	48	26800	2,2
<b>f</b>	3 : 2	0,57	48	27900	3,4
<b>g</b>	3 : 2	1,13	48	67900	3,9
<b>i</b>	2 : 1	0,53	48	2500	3,4
<b>j</b>	3 : 1	0,49	48	6900	1,6



**Tab. 4.2:** GPC-Daten ausgewählter AB<sub>2</sub>-Polyphenylene **PPH 2**.

<b>PPH 2</b>	Ansatzgröße [g]	Reaktionszeit [h]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	0,6	48	88700	5,6
<b>b</b>	0,6	96	321000	11,8
<b>c</b>	0,6	192	659000	30,1
<b>d</b>	1,2	48	101000	5,3
<b>e</b>	2,0	48	195000	8,2
<b>h</b>	3,0	24	95800	9,5
<b>k</b>	3,0	48	44700	5,5

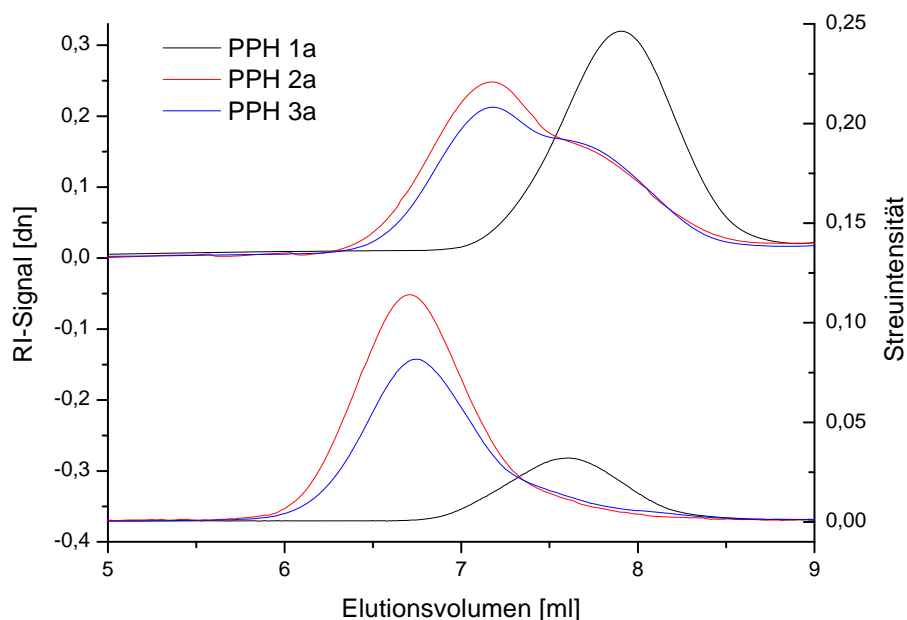
Bei Betrachtung der Polyphenylene **PPH 3a** und **3b** fällt auf, dass dieses typische Verhalten durch die Einführung von linearen Struktureinheiten eingeschränkt wird und etwas niedrigere Polydispersitäten erhalten werden. Sowohl die  $\overline{M}_w$ -Werte als auch die Polydispersitäten der AB<sub>2</sub>-Polyphenylene **PPH 2** stimmen gut mit Ergebnissen von Müllen et al. für Polymere, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen dargestellt wurden, überein.<sup>[6]</sup>

Bei den Polyphenylenen **PPH 1i** und **1j** ist eine drastische Abnahme des Molekulargewichtes bis in den Oligomerbereich – eine A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Wiederholungseinheit besitzt bereits eine Molmasse von etwa 1040 g/mol – zu beobachten. Dies kann bei einer A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polymerisation erwartet werden, wenn eines der beiden Monomere im Überschuss eingesetzt wird.<sup>[143]</sup> Auch bei einem A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-System ist die Polydispersität abhängig vom Umsatz der Monomere und somit von den Molekulargewichten der Polymere.<sup>[143]</sup> Verglichen mit dem AB<sub>2</sub>-System ist hierbei allerdings eine obere Grenze durch das Erreichen des Gelpunktes gegeben. Darüber hinaus müssen bei einem A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-System auch das eingesetzte Monomerverhältnis und damit verbundene Abweichungen des stöchiometrischen Verhältnisses betrachtet werden. Sobald entweder alle A- oder B-Funktionalitäten abreagiert haben, kann das Molekulargewicht nicht weiter ansteigen, was die erreichbaren Molmassen begrenzt. Daher weisen die A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylene **PPH 1a-1j** mit Werten von 1,6 bis 3,9 wesentlich niedrigere Polydispersitäten auf als die entsprechenden AB<sub>2</sub>-Polyphenylene.

**Tab. 4.3:** GPC-Daten der AB<sub>2</sub>+AB-Polyphenylene **PPH 3**.

<b>PPH 3</b>	Äquivalente AB <sub>2</sub> : AB	Ansatzgröße [g]	Reaktionszeit [h]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	3 : 1	0,34	48	74000	4,6
<b>b</b>	1 : 1	0,32	48	19500	2,3

Die durch Polymerisation des  $AB_2$ -Monomers sowie des  $AB_2$ - und des  $AB$ -Monomers dargestellten Polymere zeigen eine bimodale Verteilungskurve, während die  $A_2+B_3$ -Polyphenylene eine monomodale Verteilung aufweisen. Beispiele für die Verteilungskurven der verschiedenen Polymere sind in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abb. 4.7:** Molekulargewichtsverteilungen der Polyphenylene **PPH 1a**, **PPH 2a** und **PPH 3a** (oben: RI-Detektion, unten: Lichtstreu-Detektion bei 90 °C).

Verglichen mit hochverzweigten Polyphenylenen, die über Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen von Kim und Webster synthetisiert wurden,<sup>[91]</sup> und hochverzweigten Polyphenylenen ohne aliphatische Seitenketten, die von Tang et al. über Diinpolycyclotrimerisierung erhalten wurden,<sup>[92, 94]</sup> zeigen die hier diskutierten Polyphenylene deutlich höhere Molekulargewichte, wobei eine gute Löslichkeit in typischen organischen Lösungsmitteln beibehalten wird.

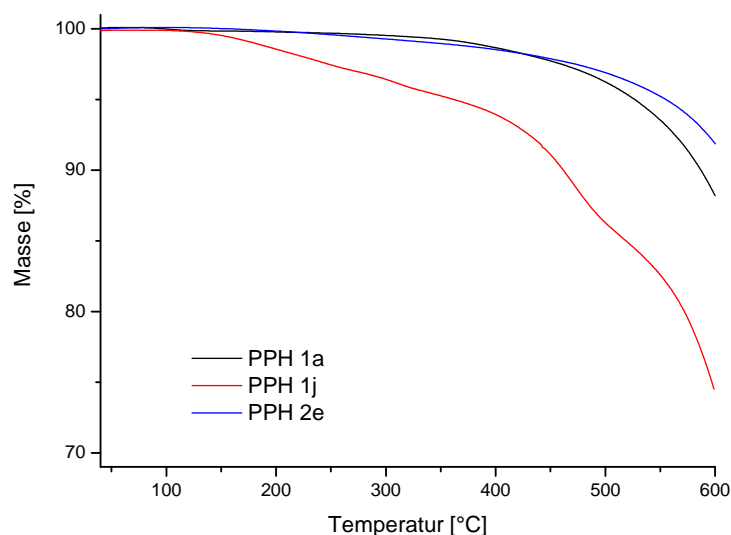
#### 4.1.4 Thermische Analyse

TGA-Messungen zeigen, dass die synthetisierten Polyphenylene eine sehr hohe thermische Stabilität aufweisen. Unabhängig davon, aus welchen Monomeren die Polymere dargestellt wurden, wird der 1%ige Massenverlust bei Temperaturen zwischen 330 °C und 380 °C erreicht und der 10%ige Massenverlust zwischen 550 °C und 600 °C. Lediglich die Polymere **PPH 3a** und **3b** zeigen einen 1%igen Massenverlust bereits bei etwa 260 °C. Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse der TGA-Messungen ausgewählter Polyphenylene, die TGA-Ergebnisse aller synthetisierten Polyphenylene sind in den Tabellen 6.1, 6.3 und 6.5 in Kapitel 6.2.2 aufgelistet.

**Tab. 4.4:** 1%iger und 10%iger Massenverlust ausgewählter Polyphenylene.

<b>PPH</b>	Äquivalente $A_2 : B_3$ bzw. $AB_2 : AB$	T bei 1 % Massenverlust [°C]	T bei 10 % Massenverlust [°C]
<b>1a</b>	1 : 1	377	587
<b>1f</b>	3 : 2	386	557
<b>1i</b>	2 : 1	387	550
<b>1j</b>	3 : 1	180	462
<b>2b</b>	-	323	581
<b>2c</b>	-	320	571
<b>2e</b>	-	345	616
<b>3a</b>	3 : 1	261	571
<b>3b</b>	1 : 1	262	583

Im Allgemeinen zeigt sich keine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von den Molekulargewichten, deren Verteilungen oder der Synthesemethode. Nur bei Polyphenylen **PPH 1j**, einem Polymer mit einer großen Anzahl an unreaktierten A-Funktionalitäten, kann eine Abnahme der thermischen Stabilität beobachtet werden. Diese äußert sich in niedrigeren Temperaturen für den 1%igen und 10%igen Massenverlust von 180 °C und 462 °C. TGA-Messungen mit direkt angeschlossener IR-spektroskopischer Untersuchung zeigten allerdings, dass der Abbau unter 240 °C – etwa 2 % der Gesamtmasse – auf bei der Synthese und Aufreinigung des Polymers verwendete Lösungsmittel zurückzuführen ist. Das thermische Abbauverhalten von Polymer **PPH 1j** sowie von den Polymeren **PPH 1a** und **PPH 2e** ist in Abbildung 4.8 graphisch dargestellt.



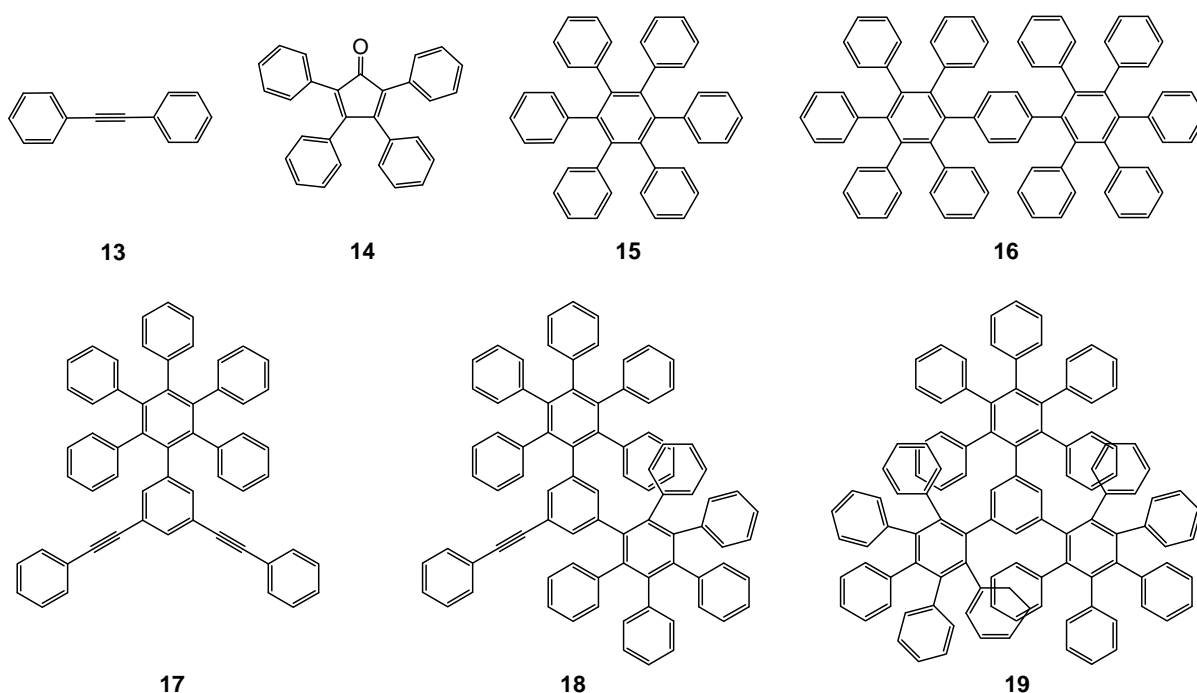
**Abb. 4.8:** Thermogramme der  $A_2+B_3$ -Polymere **PPH 1a** und **1j** und des  $AB_2$ -Polymers **PPH 2e**.

Die Thermogramme des  $A_2+B_3$ -Polyphenylens **PPH 1a** und des  $AB_2$ -Polyphenylens **PPH 2e** zeigen einen ähnlichen Verlauf. Beide Polymere zerfallen in einer Stufe; im Fall von **PPH 1a** liegt der maximale Abbau bei 620 °C und resultiert in einem Massenverlust von 23 % bei 700 °C, und im Fall von **PPH 2e** liegt der maximale Abbau bei 640 °C mit einem Massenverlust von 29 % bei 700 °C.

DSC-Messungen wurden ebenfalls durchgeführt. Dabei wurden keine Anzeichen eines Glasüberganges im Temperaturbereich von 30 °C bis 360 °C festgestellt, was auf eine hohe Steifigkeit der Polymerstrukturen hinweist.

#### 4.1.5 Strukturelle Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Zur Strukturaufklärung wurden die verschiedenen Polyphenylene umfassend mit NMR-Spektroskopie untersucht. Da die Polymere strukturell sehr einheitlich sind – mit Ausnahme verbleibender A- und B-Einheiten bestehen die Polymere nur aus verschiedenen verknüpften Phenylringen – ist die strukturelle Charakterisierung nicht einfach. Vor allem die  $^1\text{H}$ -, aber auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen breite und überlappende Signale, so dass vollständige Signalzuordnungen nur mit Hilfe von 1D- und 2D-NMR-Untersuchungen an Modellverbindungen möglich waren. Die verwendeten Modellverbindungen sind in Abbildung 4.9 dargestellt.



**Abb. 4.9:** Modellverbindungen für die Strukturaufklärung mittels NMR.

Die Modellverbindungen Diphenylethin (**13**), Tetraphenylcyclopentadienon (**14**) und Hexaphenylbenzol (**15**) waren kommerziell erhältlich; 1,4-Bis(pentaphenylphenyl)benzol (**16**), das für eine lineare  $a_2$ -Einheit aus einem  $A_2$ -Monomer steht, und 1-Pentaphenylphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)benzol (**17**), 1-Phenylethynyl-3,5-bis(pentaphenylphenyl)benzol (**18**) und 1,3,5-Tris(pentaphenylphenyl)benzol (**19**), welche für terminale  $B_2b$ -, lineare  $Bb_2$ - und dendritische  $b_3$ -Einheiten aus  $B_3$ -Monomeren stehen, wurden für die NMR-Messungen unter den gleichen Bedingungen wie die Polymere synthetisiert.

Die  $A_2+B_3$ -Polymere **PPH 1a-1j** sind die Polyphenylene mit der größten strukturellen Variabilität; durch eine ausgeprägte Signalüberlappung lassen sich allerdings nicht alle Signale genau zuordnen. Dennoch konnten sowohl in den  $^1H$ - als auch in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren Signale eindeutig den terminalen, linearen und dendritischen Struktureinheiten der Polymere zugeordnet werden (Abb. 4.10). Darüber hinaus konnten in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren charakteristische Signale für die A- und B-Funktionalitäten sowie für terminale  $B_2b$ - und lineare  $Bb_2$ -Einheiten identifiziert werden, über deren Quantifizierung Aussagen über die Polymerstruktur getroffen werden konnten. So konnten das Verhältnis der terminalen  $B_2b$ -Einheiten und linearen  $Bb_2$ -Einheiten und das Verhältnis der nicht abreagierten A- und B-Gruppen erhalten werden. Die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

**Tab. 4.5:** A:B- und B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub>-Verhältnisse ausgewählter Polyphenylene **PPH 1**.

<b>PPH 1</b>	Äquivalente A <sub>2</sub> : B <sub>3</sub>	Reaktionszeit [h]	Verhältnis von A : B <sup>a)</sup>	Verhältnis von B <sub>2</sub> b : Bb <sub>2</sub> <sup>b)</sup>
<b>a</b>	1 : 1	48	0,03	32 : 68
<b>b</b>	1 : 1	96	0,02	25 : 75
<b>c</b>	1 : 1	48	nur B	32 : 68
<b>f</b>	3 : 2	48	0,65	nur Bb <sub>2</sub>
<b>g</b>	3 : 2	48	0,35	5 : 95
<b>i</b>	2 : 1	48	1,6	5 : 95
<b>j</b>	3 : 1	48	3,9	nur Bb <sub>2</sub>

a) Berechnet aus <sup>13</sup>C-Signalintensitäten von Aa (154 ppm) und B<sub>2</sub>b+Bb<sub>2</sub> (90-87 ppm), geschätzter relativer Fehler: 10 %.

b) Berechnet aus <sup>13</sup>C-Signalintensitäten von B<sub>2</sub>b (88,5 ppm, halbe Intensität) und Bb<sub>2</sub> (90 und 87 ppm), geschätzter relativer Fehler: 10 %.

Das B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub>-Verhältnis von 32:68 für die Polymere **PPH 1a** und **1c**, bei denen je ein Äquivalent A<sub>2</sub>- und B<sub>3</sub>-Monomer eingesetzt wurden, deutet darauf hin, dass das Polymerrückgrat vor allem aus linearen Einheiten mit fast ausschließlich B-terminierten Endgruppen und nur wenigen dendritischen Einheiten besteht. Dies zeigt sich auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an der niedrigen Intensität des für die dendritischen Einheiten charakteristischen Hochfeld-Signals bei 5,6 ppm (Abb 4.10(a)). Im Polyphenylen **PPH 1b**, das auf dem gleichen eingesetzten Monomerverhältnis beruht, wurde ein ähnlich niedriger Gehalt an unreaktierten A-Funktionalitäten festgestellt. Allerdings wurde ein noch höherer Anteil an linearen Einheiten im Vergleich zu den terminalen Einheiten bestimmt, was Schwankungen des Verhältnisses der Struktureinheiten, abhängig von den genauen Reaktionsbedingungen wie z. B. der Temperatur, verdeutlicht.

Vergleicht man das B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub>-Verhältnis von 32:68 der Polymere **PPH 1a** und **1c** mit einem Verhältnis von 42:58 berechnet für terminale und lineare Einheiten hochverzweigter Polymere basierend auf A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>(1:1)-Polykondensationen bis zu ihrem Gelpunkt bei 86,6 % Umsatz,<sup>[144]</sup> so sind bei **PPH 1a** und **1c** weniger terminale und mehr lineare Einheiten vorhanden. In Kombination mit dem niedrigen Gehalt an dendritischen Einheiten lässt sich folgern, dass die Reaktion der 3. B-Gruppe der B<sub>3</sub>-Monomere, und somit der Umsatz von Bb<sub>2</sub> zu b<sub>3</sub>, aufgrund sterischer Hinderung nur sehr langsam abläuft. Die sterisch anspruchsvollen bereits zu Hexaphenylbenzol-Einheiten abreagierten ersten beiden B-Gruppen schirmen die

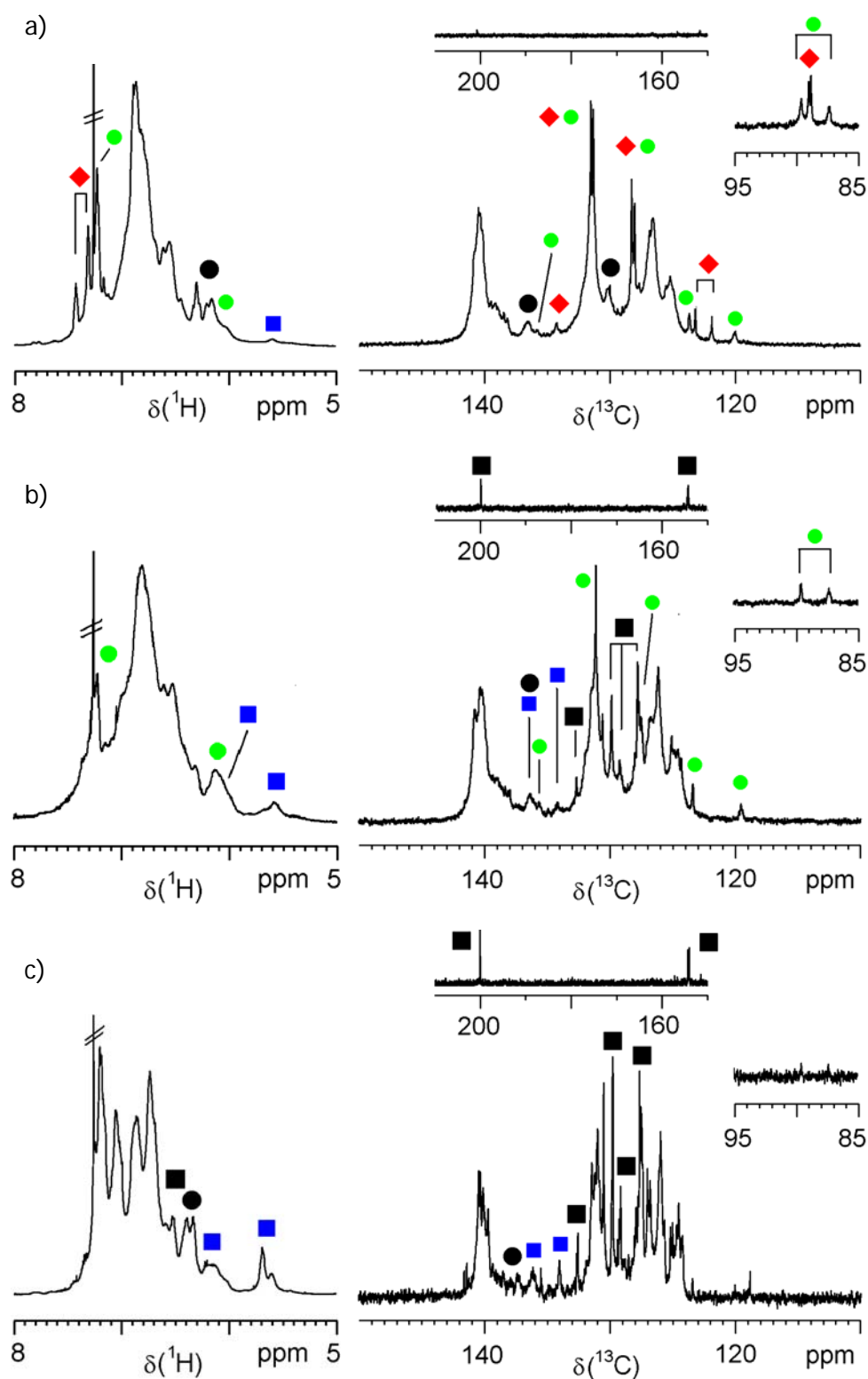
3. B-Funktionalität ab, so dass sich die linearen Bb<sub>2</sub>-Einheiten anreichern.<sup>2</sup> Außerdem liegt das A:B-Verhältnis von  $\leq 0,03$  für die Polyphenylene **PPH 1a-1c** deutlich unter dem berechneten A:B-Verhältnis von 0,24 der hochverzweigten A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>(1:1)-Polykondensate bei Erreichen des Gelpunkts.<sup>[144]</sup> Der niedrigere Gehalt an unreaktierten A-Funktionalitäten in den A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylenen deutet auf einen höheren Umsatz, der über dem kritischen Umsatz am Gelpunkt des anderen 1:1-molaren Systems liegt, hin.

Für die A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylene **PPH 1f** und **1g**, bei denen ein Monomerverhältnis von 3:2 eingesetzt wurde, können neben wenigen oder keinen terminalen B<sub>2</sub>b-Einheiten auch terminale Aa-Einheiten gefunden werden, und neben vielen linearen Bb<sub>2</sub>-Einheiten sind nun auch deutlich mehr dendritische b<sub>3</sub>-Einheiten vorhanden (Abb. 4.10(b)). Dies führt zu einem Polymer mit einem eher linearen Polymerrückgrat mit vielen kurzen A- oder B-terminierten Seitenketten, die aus den dendritischen Einheiten hervorgehen. Beim Vergleich des B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub>-Verhältnisses von 5:95 und des A:B-Verhältnisses von 0,35 für Polymer **PPH 1g** mit Werten von 28:72 und 0,78 berechnet für die hochverzweigten Polymere basierend auf A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>(3:2)-Polykondensationen bis zu ihrem Gelpunkt beim kritischen Umsatz von 70,7 %<sup>[144]</sup> werden die gleichen Beobachtungen wie bei den Polyphenylenen **PPH 1a** und **1c** gemacht. Dies bestätigt die stark verzögerte Reaktion der 3. B-Gruppe und erklärt das Ausbleiben von Vernetzung in diesem System.

Der Anteil an unreaktierten A-Gruppen in der Polymerstruktur kann erhöht werden, indem das eingesetzte Monomerverhältnis zu 2:1 oder 3:1 mit einem starken Überschuss an A<sub>2</sub>-Monomeren verschoben wird (Abb. 4.10(c)). Allerdings sinken dadurch die erreichbaren Molekulargewichte und die thermische Stabilität der Polymere (vgl. Tab. 4.1, Abb. 4.8).

---

<sup>2</sup> Ausgehend von  $\overline{M}_n = 32000$  g/mol (Lichtstreu-Detektion) und  $M(A_2+B_3 \text{ Wiederholungseinheit}) = 1040$  g/mol, kann der Polymerisationsgrad (B<sub>2</sub>b+Bb<sub>2</sub>+b<sub>3</sub>) mit  $\approx 31$  Einheiten für Polymer **PPH 1a** berechnet werden. Mit B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub> = 32:68 und B<sub>2</sub>b = b<sub>3</sub>+2 (für ein A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-System ohne unreaktierte A-Gruppen) ergibt sich dann für das B<sub>2</sub>b:Bb<sub>2</sub>:b<sub>3</sub>-Verhältnis 8:17:6, bzw. 26:55:19.



**Abb. 4.10:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\text{A}_2+\text{B}_3$ -Polyphenylene **PPH 1b** ((a), Monomerverhältnis 1:1), **PPH 1f** ((b), Monomerverhältnis 3:2) und **PPH 1j** ((c), Monomerverhältnis 3:1). Die Symbole bezeichnen charakteristische Signale für terminale  $\text{B}_2\text{b}$ -Einheiten (◆), lineare  $\text{Bb}_2$ -Einheiten (●) und dendritische  $\text{b}_3$ -Einheiten (■) aus  $\text{B}_3$ -Monomeren und für terminale  $\text{Aa}$ -Einheiten (■) und lineare  $\text{a}_2$ -Einheiten (●) aus  $\text{A}_2$ -Monomeren.

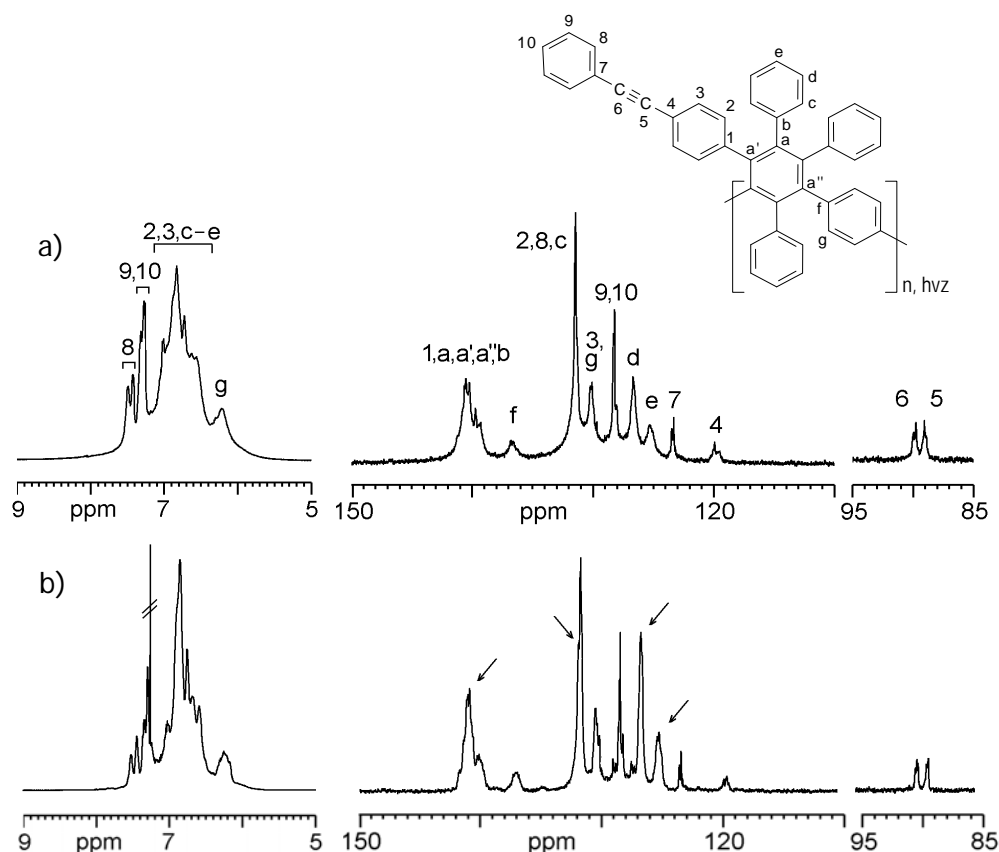


Bei den aus AB<sub>2</sub>-Monomeren synthetisierten Polyphenylenen **PPH 2** konnte eine vollständige Signalzuordnung erreicht werden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **PPH 2b** (Abb. 4.11(a)) zeigt einige gut zu unterscheidende Signale und die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Kohlenstoffatome des Polymers konnten mit Hilfe der NMR-Daten der Modellverbindungen und Inkrementberechnungen vollständig zugeordnet werden. Engere Linienbreiten werden für die Signale von unreaktierten B-Gruppen beobachtet, die an einigen Positionen in zwei Signale für terminale aB<sub>2</sub>- und lineare ABb-Einheiten aufgespalten sind. Bei den Signalen der substituierten Hexaphenylbenzoleinheiten des hochverzweigten Polymerrückgrats, z. B. C<sub>f</sub> der para-substituierten Benzoleinheit, ist eine signifikante Linienverbreiterung festzustellen, was auf behinderte Bewegungsprozesse hindeutet. In Übereinstimmung mit dem hohen Molekulargewicht des Polymers ist das Carbonyl-Signal der fokalen A-Gruppe nicht detektierbar. Dagegen sind die beiden Signale der Ethinfunktionalität (B-Gruppe) als Signale um 90 ppm zu finden. Sie zeigen jeweils eine zusätzliche Aufspaltung in zwei Signale für terminale und lineare Einheiten, welche von vergleichbarer Intensität sind. Daraus lässt sich auf einen statistischen Polymerisationsverlauf mit einem Verzweigungsgrad von 0,5 schließen.<sup>3</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 4.11(a)) konnten die Signale mit Hilfe ihrer <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelationen zugeordnet werden, aber eine Quantifizierung der terminalen, linearen und dendritischen Einheiten ist weder mit Hilfe der überlappenden Signale des <sup>1</sup>H- noch des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums möglich.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des AB<sub>2</sub>+AB-Polyphenylens **PPH 3b** (Abb. 4.11(b)), bei dem das lineare AB-Monomer zu 50 % im eingesetzten Monomergemisch vorhanden war, sind denen des AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2b** sehr ähnlich. Die Signalintensitäten der Kohlenstoffe C<sub>b</sub>-C<sub>e</sub> erhöhen sich mit einem steigenden Einbau von linearen und terminalen Einheiten aus dem AB-Monomer (Pfeile in Abb. 4.11(b)), da durch die erhöhte Anzahl an ab- und aB-Einheiten mehr monosubstituierte Phenylringe in die Polymerstruktur eingefügt wurden. Außerdem ist eine verringerte Signalbreite zu beobachten, was auf eine verminderte Kettensteifigkeit und höhere Mobilität aufgrund größerer Abstände zwischen den dendritischen Einheiten hinweist, aber zum Teil auch auf das niedrigere Molekulargewicht von **PPH 3b** im Vergleich zu **PPH 2b** zurückgeführt werden kann. Die Bestimmung des Anteils an Struktureinheiten aus den AB-Monomeren in den Polyphenylenen **PPH 3a** und **3b** war nicht möglich.

---

<sup>3</sup> Bei DB = 0,5 sind 25 % terminale und 50 % lineare Einheiten vorhanden. Aber eine terminale Einheit enthält zwei B-Gruppen, eine lineare Einheit dagegen nur eine, so dass gilt: B<sub>term</sub>:B<sub>lin</sub> = 1:1.

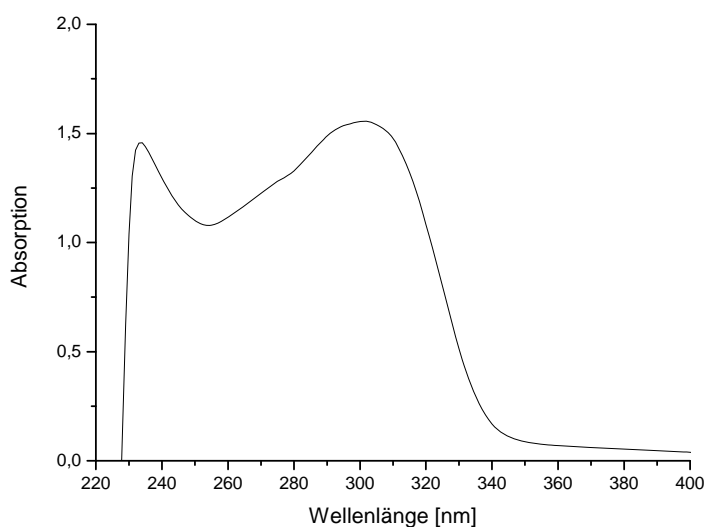


**Abb. 4.11:** <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2b** (a) und des AB<sub>2</sub>+AB-Polyphenylens **PPH 3b** (b).

Zusammenfassend zeigen die NMR-Spektren der A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylene, dass die 3. B-Gruppe des B<sub>3</sub>-Monomers nur sehr langsam reagiert und ein Überschuss des A<sub>2</sub>-Monomers nötig ist, um eine größere Menge an dendritischen Einheiten in der Polymerstruktur zu erhalten. Dieses Verhalten entsteht durch die sterische Hinderung der raumausfüllenden Hexaphenylbenzol-Einheiten sobald zwei B-Gruppen des B<sub>3</sub>-Monomers reagiert haben, und es entstehen Polymere, die abhängig vom eingesetzten Monomerverhältnis hauptsächlich aus einem linearen Polymerrückgrat mit A- oder B-terminierten Verzweigungen bestehen. Daher ist es nicht überraschend, dass bei den A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylenen keine Vernetzung auftritt und die Polymerstrukturen keine hohen Verzweigungen aufweisen. Die AB<sub>2</sub>-Polyphenylene dagegen sollten einen höheren Verzweigungsgrad aufweisen. Dies wird durch die höheren Polydispersitäten angedeutet, so dass von einem uneingeschränkten Kettenwachstum, wie es von Flory für AB<sub>x</sub>-Polykondensationen theoretisch beschrieben wurde, ausgegangen werden kann. Voraussetzungen dafür sind z. B. gleiche Reaktivitäten der Funktionalitäten unabhängig vom Umsatz und Polymerisationsgrad.<sup>[142]</sup> Eine Quantifizierung der Struktureinheiten bei den AB<sub>2</sub>-Polyphenylenen war nicht möglich.

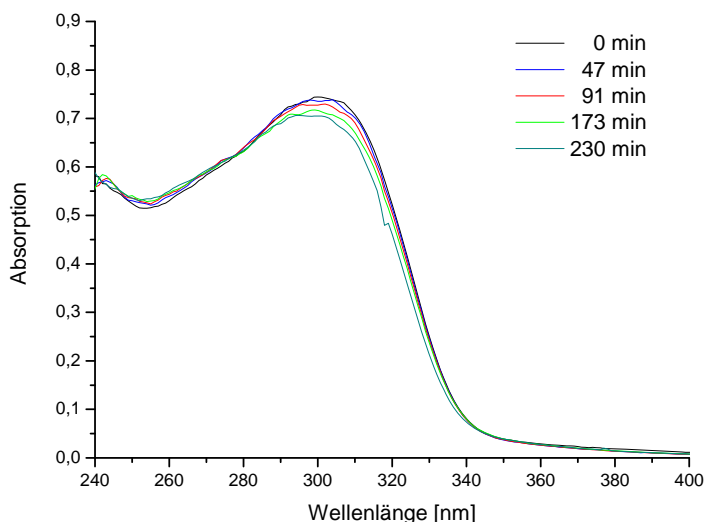
#### 4.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Im Hinblick auf eine mögliche Kombination der hochverzweigten Polyphenylene als Matrixpolymere mit photolabilen Porenbildnern wurden UV/Vis-Spektren der Polymere aufgenommen. Beispielhaft ist das Spektrum des hochverzweigten AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2h** in Abbildung 4.12 dargestellt. Es sind zwei Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 235 nm und 300 nm zu erkennen; ersteres kann dem  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang der unreaktierten Alkylgruppen im Polymer und letzteres dem  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang der Phenylringe zugeordnet werden. Beide Übergänge würde man eigentlich bei etwas niedrigeren Wellenlängen erwarten,<sup>[145]</sup> aufgrund des gehäuftten Auftretens der einzelnen Chromophore findet jedoch eine bathochrome Verschiebung statt.



**Abb. 4.12:** UV/Vis-Spektrum des hochverzweigten AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2h** ( $1,7 \cdot 10^{-4}$  molare Lösung in Chloroform; molarer Absorptionskoeffizient  $\epsilon_{\text{max}} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ).

Zur Überprüfung der photochemischen Stabilität der Polyphenylene wurde das Polymer **PPH 2h** in Lösung sowohl monochromatisch mit Licht der Wellenlänge 300 nm als auch polychromatisch bestrahlt. Abbildung 4.13 verdeutlicht am Beispiel der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm, dass nur minimale Intensitätsverluste bezüglich der Absorption nach einer Bestrahlungsdauer von bis zu 230 Minuten auftreten; das Polymer ist also photochemisch stabil. Filme des Polyphenylens **PPH 2h** hergestellt aus einer 0,05%igen Lösung des Polymers in Toluol wurden ebenfalls bestrahlt, auch in diesem Fall wurde keine Zersetzung des Polymers beobachtet.



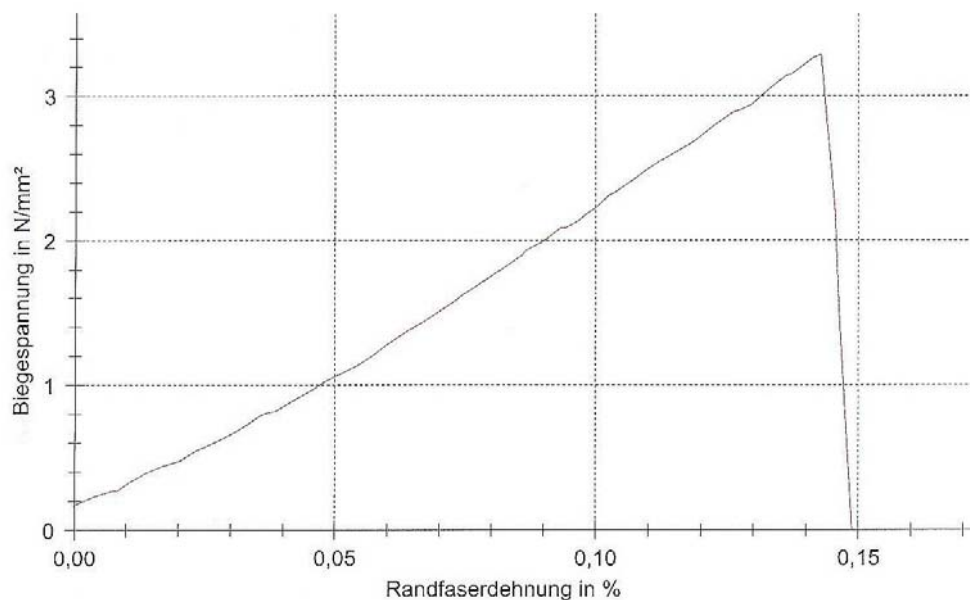
**Abb. 4.13:** UV/Vis-Spektren des AB<sub>2</sub>-Polyphenyls **PPH 2h** nach Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 300 nm ( $5 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung in Chloroform).

#### 4.1.7 Mechanische Prüfung

Zur Überprüfung der mechanischen Stabilität der Polymere wurden Biegeprüfungen durchgeführt. Dazu wurden die Polymere eine Stunde bei 90 °C temperiert und anschließend 5-10 Minuten unter einem Druck von 8-9 Tonnen in 10 mm mal 40 mm große und ca. 1 mm breite Plättchen gepresst. Die so erhaltenen Prüfkörper wurden dann einer Dreipunktbiegung der Prüfnorm ISO 178 unterzogen. Die Proben waren sehr spröde, so dass einige Prüfkörper schon vor den eigentlichen Messungen zerbrachen. Daher konnten lediglich für ein A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylen (Monomerverhältnis 1:1) und ein AB<sub>2</sub>-Polyphenylen Daten erhalten werden, welche auch nur einen groben Überblick geben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst und ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

**Tab. 4.6:** Ergebnisse der mechanischen Prüfung von **PPH 1c** ( $A_2+B_3$ , 1:1) und **PPH 2k** ( $AB_2$ ).

PPH	Elastizitätsmodul $E_f$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Festigkeit $\sigma_{fM}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung $\varepsilon_{fM}$ [%]	Bruchmode	Bemerkung
<b>1c</b>	2808 ± 568	4,8 ± 1,3	0,16 ± 0,02	Komplettbruch	sehr spröde
<b>2k</b>	2178 ± 617	5,4 ± 2,6	0,23 ± 0,12	Komplettbruch	sehr spröde
zum Vergleich:					
<b>SiLK<sup>[1]</sup></b>	2450	90	11,5	-	-



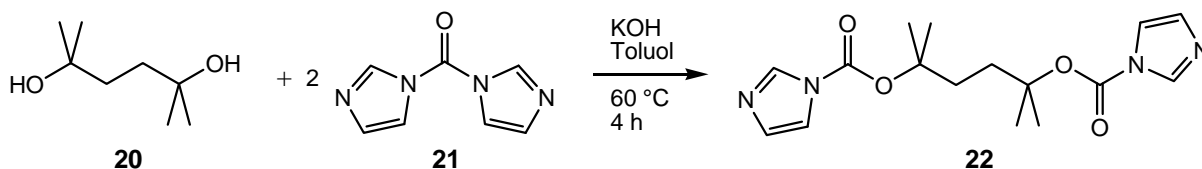
**Abb. 4.14:** Beispielhaftes Spannungs-Dehnungs-Diagramm der hochverzweigten Polyphenylene.

Die hochverzweigten Polyphenylene weisen recht hohe Werte für den Elastizitätsmodul auf, welche in der Größenordnung des Wertes von 2450 N/mm<sup>2</sup> des kommerziell erhältlichen Polyphenylens SiLK liegen. Die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen liegen dagegen deutlich niedriger als die Werte für das SiLK, was die hohe Sprödigkeit der Polymere bestätigt. Da viele der Prüfkörper bereits vor den Messungen zerbrochen sind, konnten die Testreihen nur mit einer geringen Anzahl an Prüfkörpern durchgeführt werden, so dass die Werte teilweise mit sehr hohen Fehlerbreiten behaftet sind. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Material in der geprüften Form für hohe mechanische Belastungen eher nicht geeignet ist. Es war nicht möglich Probenkörper auf eine andere Art, z. B. aus Polymerfilmen, herzustellen und so die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Präparation der Prüfkörper zu ermitteln.

## 4.2 Porenbildner I – Hochverzweigte Polycarbonate

### 4.2.1 Monomersynthese

Die in dieser Arbeit als Porenbildner verwendeten Polycarbonate basieren auf einem A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-System. Die Polymerisationsreaktion basiert auf der Umsetzung von Imidazolcarbonylestern mit Alkoholen und wurde zuerst von Rannard und Davis für die Synthese von hochverzweigten aliphatischen Carbonaten angewendet.<sup>[118]</sup> Später wurden von Scheel et al. thermolabile hochverzweigte aliphatische Polycarbonate aus 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (**22**) als A<sub>2</sub>-Monomer und Triethanolamin (**23**) als B<sub>3</sub>-Monomer dargestellt.<sup>[8]</sup> Dieser Syntheseansatz wurde hier wieder aufgegriffen, da durch die Bildung der Carbonatgruppen aus tertiären Diimidazolcarbonylestern niedrige Zersetzungstemperaturen um 200 °C gewährleistet werden konnten, und durch die rein aliphatischen Monomere ausreichend kleine Zersetzungsprodukte des Polymers, die aus einer Matrix herausdiffundieren können, erwartet werden. Das B<sub>3</sub>-Monomer war kommerziell erhältlich, das A<sub>2</sub>-Monomer dagegen wurde analog einer Vorschrift von Rannard und Davis synthetisiert (Abb. 4.15).<sup>[119]</sup>



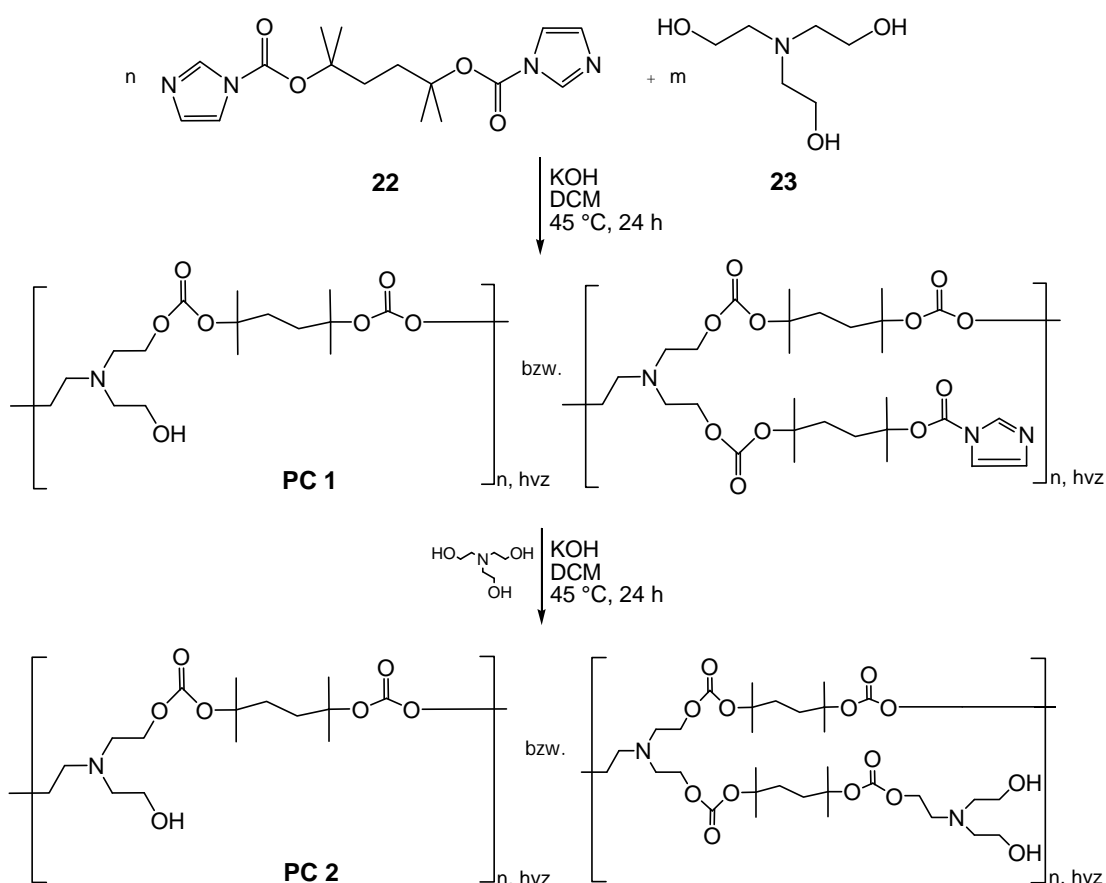
**Abb. 4.15:** Synthese des A<sub>2</sub>-Monomers 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (**22**).

Die Synthese von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (**22**) erfolgt aus 2,5-Dimethyl-2,5-hexanol (**20**) und 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) (**21**) unter Zugabe von Kaliumhydroxid in katalytischen Mengen in trockenem Toluol. Unter den gewählten Bedingungen wird sichergestellt, dass keine Polymerisation zu einem linearen Polycarbonat durch Reaktion von bereits gebildeten Imidazolcarbonylestern mit Hydroxygruppen stattfindet, da die tertiären Alkohole nur mit dem CDI reagieren. Das A<sub>2</sub>-Monomer **22** wird so in guten Ausbeuten um 90 % erhalten.

### 4.2.2 Polymersynthese und Charakterisierung

Die Polymerisation von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (**22**) und Triethanolamin (**23**) findet unter inerten Bedingungen in trockenem Dichlormethan (DCM) unter Kaliumhydroxid-Katalyse bei 45 °C statt. Die Reaktionszeit betrug dabei jeweils 24 h. Durch anschließendes Waschen mit Wasser und Umfällen aus Dichlormethan in kalten Diethylether wurden überschüssige Monomere entfernt. Die farblosen Polymere wurden in Ausbeuten um 60 % erhalten und sind bei Raumtemperatur von honigartiger Konsistenz.

Zur Synthese von **PC 1** wurden die A<sub>2</sub>- und B<sub>3</sub>-Monomere in einem Verhältnis von 3:2 eingesetzt. Das erhaltene Polycarbonat weist ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 23600 g/mol und eine Polydispersität von 5,65 auf. In der Polymerstruktur sind sowohl unreaktierte Hydroxygruppen als auch unreaktierte Imidazolcarbonylestergruppen vorhanden (Abb. 4.16 oben).



**Abb. 4.16:** Synthese der hochverzweigten Polycarbonate **PC 1** und **PC 2** aus 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (**22**) und Triethanolamin (**23**).

Bei der Synthese von **PC 2** wurde ein Polycarbonat ausschließlich mit Hydroxyendgruppen angestrebt. Dazu wurde zum einen das Monomerverhältnis auf 3:2,5 verändert und zum anderen nach 24 h Reaktionszeit das dem **PC 1** ähnliche Polymer nicht isoliert, sondern nochmal die gleiche Menge Triethanolamin (**23**) hinzugegeben und weitere 24 h unter Rückfluss gerührt, so dass ein vollständiger Umsatz aller Imidazolcarbonylestergruppen gewährleistet wurde (Abb. 4.16 unten).

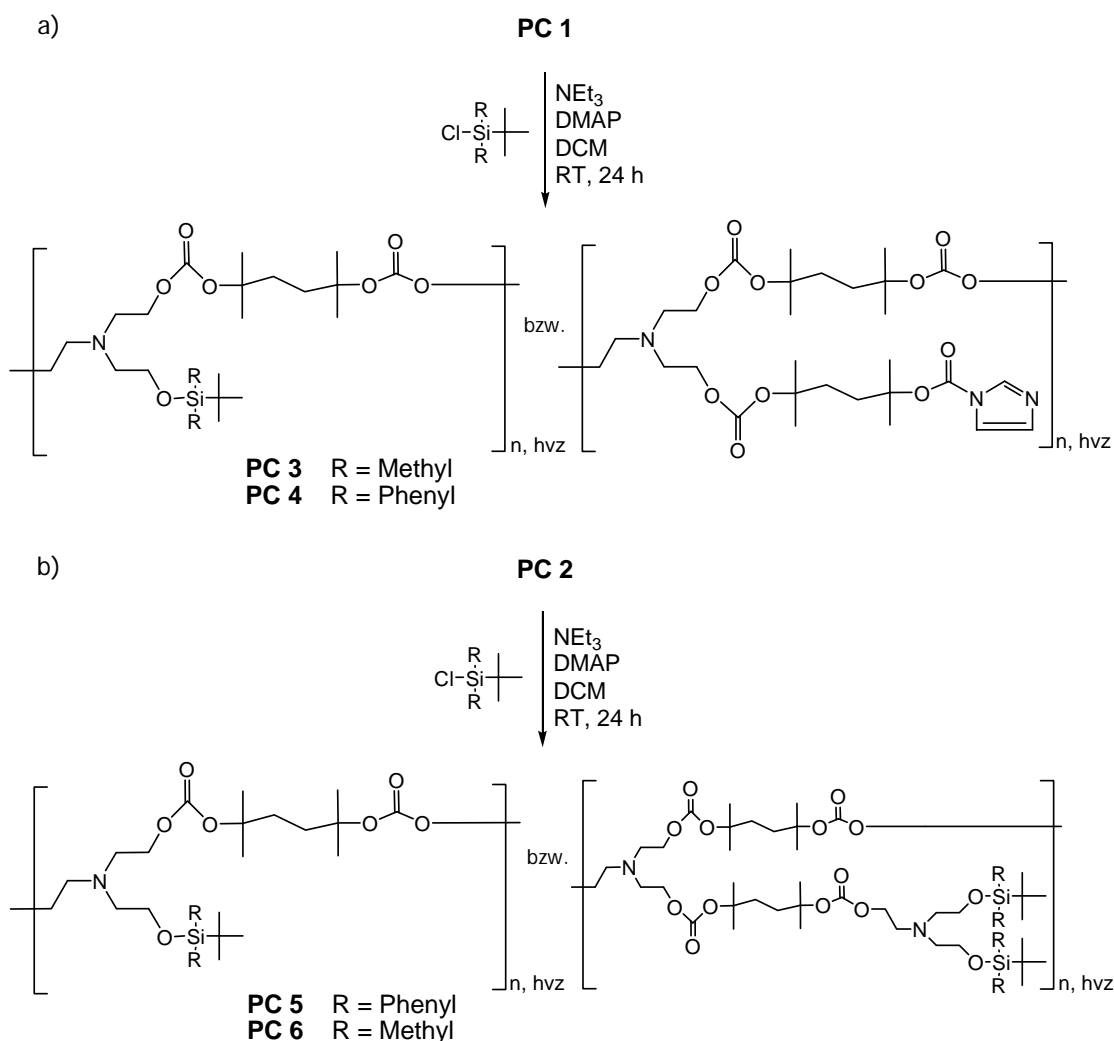
Für die Anwendung der hochverzweigten Polycarbonate als Porenbildner in einer Polyphenylenmatrix muss eine gute Mischbarkeit gegeben sein. Die Polyphenylene zeichnen sich durch sehr unpolare Struktureinheiten aus, wogegen die Polycarbonate mit den Hydroxy- und Imidazolcarbonylestergruppen sehr polare Endgruppen aufweisen. Um die Mischbarkeit der beiden Polymerarten zu verbessern, wurden die Hydroxygruppen der Polycarbonate mit verschiedenen hydrophoben Endgruppen modifiziert.

Geeignete Endgruppen, die sich unter milden Bedingungen polymeranalog einführen lassen, findet man in der Schutzgruppenchemie. Für die Polycarbonate wurden zwei Silylschutzgruppen aufgrund ihrer hydrophoben Natur ausgewählt: die *tert*-Butyldimethylsilyl- (TBDMS) und die *tert*-Butyldiphenylsilylgruppe (TBDPS). Die Einführung letzterer sollte zusätzlich durch ihre strukturelle Ähnlichkeit zu den hochverzweigten Polyphenylenen – sie enthält zwei Phenylringe – zu besseren Mischbarkeiten führen. Die Modifizierungsreaktionen sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

Die polymeranaloge Umsetzung der Hydroxygruppen der Polycarbonate findet bei Raumtemperatur im basischen Milieu statt. Als Reagenzien werden die entsprechenden Chloride der Silylgruppen und als Basen zum Abfangen der bei der Reaktion freiwerdenden Salzsäure werden Triethylamin und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) verwendet. Die Basen werden im Überschuss eingesetzt, da sich die Carbonatgruppen im Säuren zersetzen würden. Zur Aufreinigung und Abtrennung überschüssiger Silylchloride werden die Polymere aus Dichlormethan in kalten Diethylether gefällt. Die modifizierten Polycarbonate sind farblos und bei Raumtemperatur von honigartiger Konsistenz.

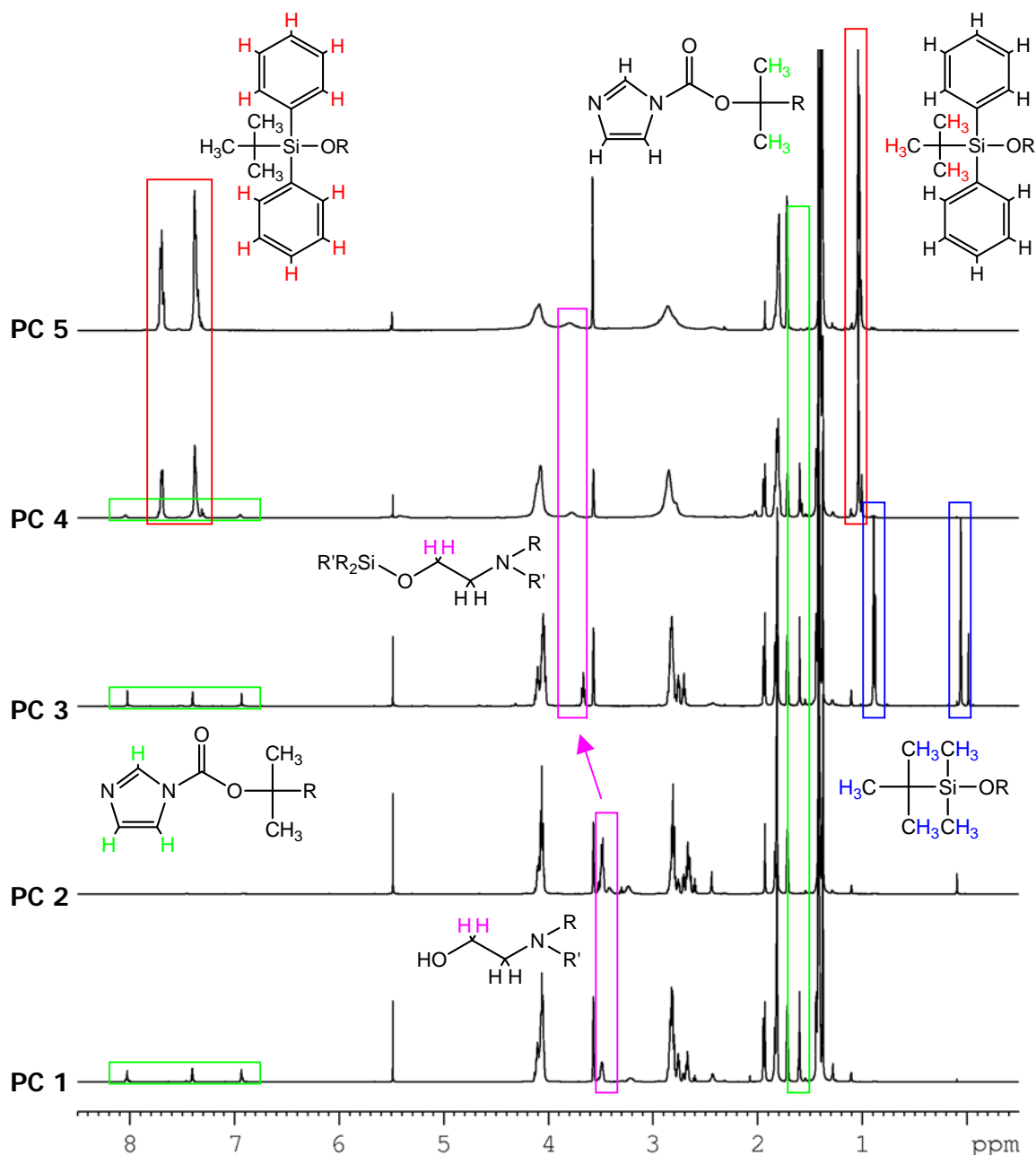
Sowohl **PC 1** als auch das nur Hydroxyendgruppen enthaltende **PC 2** wurden modifiziert. **PC 1** wurde mit TBDMS-Chlorid und TBDPS-Chlorid zu **PC 3** und **PC 4** umgesetzt und **PC 2** mit TBDPS-Chlorid zu **PC 5**. Die Polycarbonate **PC 3** und **PC 4** weisen neben den eingeführten Silylgruppen noch einige polare Imidazolcarbonylestergruppen auf, so dass sie als teilmodifiziert bezeichnet werden. **PC 5** dagegen wurde vollständig mit TBDPS-Gruppen modifiziert. Das vollständig mit TBDMS-Gruppen modifizierte **PC 6** wurde im Verlauf einer vorausgehenden Arbeit synthetisiert<sup>[135]</sup> und als Porenbildner für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.





**Abb. 4.17:** Modifizierung des Polycarbonats **PC 1** mit TBDMS-Chlorid und TBDPS-Chlorid zu den Polycarbonaten **PC 3** und **PC 4** (a) und des Polycarbonats **PC 2** zu den Polycarbonaten **PC 5** und **PC 6** (b).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der verschiedenen Polycarbonate sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Deutlich sind in den Spektren der Polymere **PC 1**, **PC 3** und **PC 4** das Signal der der Carbonylimidazolgruppe benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei 1,6 ppm und die Signale des Imidazolrings bei 6,9 bis 8,1 ppm (grün in Abb. 4.18) zu erkennen. Bei dem nur Hydroxyendgruppen enthaltenden **PC 2** und dem darauf basierenden **PC 5** sind diese Signale erwartungsgemäß nicht zu finden.



**Abb. 4.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der hochverzweigten Polycarbonate **PC 1-5**.

Die erfolgreiche Modifizierung der Polymere ist zum einen an den ausgeprägten Signalen der Silylgruppen (rot und blau in Abb. 4.18) in den Spektren von **PC 3-5** zu erkennen, und zum anderen an der Änderung der chemischen Verschiebung der der OH-Gruppe benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe durch die Einführung der Silylendgruppen von 3,5 ppm zu 3,7 ppm bei Substitution mit TBDMS-Chlorid und zu 3,8 ppm bei Substitution mit TBDPS-Chlorid (pink in Abb. 4.18).

Polycarbonat **PC 1** enthält sowohl Hydroxy- als auch Carbonylimidazolendgruppen. Aus dem Verhältnis der Integralintensitäten der der OH-Gruppe benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe (3,5 ppm,

2H, pink in Abb. 4.18) und der der Carbonylimidazolgruppe benachbarten CH<sub>3</sub>-Gruppen (1,6 ppm, 6H, grün in Abb. 4.18) kann auf das Verhältnis der Endgruppen zueinander geschlossen werden. Mit einem Verhältnis der Intensitäten von etwa 2:3 bei 2:6 H-Atomen kann das Verhältnis von Alkohol- zu Carbonylimidazolendgruppen als 2:1 berechnet werden. Da bei der Modifizierung der Endgruppen nur die OH-Gruppen reagieren, welche zwei Drittel der Gesamtmenge ausmachen, kann man davon ausgehen, dass die teilmodifizierten Polymere im Vergleich zu den komplett modifizierten etwa 33 % weniger Substitutionsgruppen tragen. Analoge Berechnungen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten der teilmodifizierten Polycarbonate **PC 3** und **PC 4** bestätigen das Verhältnis von etwa zwei Dritteln an Silylendgruppen gegenüber einem Drittel an Carbonylimidazolendgruppen.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der hochverzweigten Polycarbonate zeigen einige Signale weitere Aufspaltungen, die den terminalen, linearen und dendritischen Einheiten der Polymere zugeordnet werden können.<sup>[135]</sup> Darüber hinaus sind in den Spektren Signale zu finden, die die Bildung von Zyklen nachweisen. Die nachweisbaren zyklischen Strukturen beruhen auf der Reaktion eines A<sub>2</sub>-Monomers mit zwei B-Funktionen desselben B<sub>3</sub>-Monomers; größere Ringe weisen dieselben chemischen Verschiebungen wie die nicht zyklischen Strukturen auf. Dadurch ist die Abschätzung des Verzweigungsgrades aus den NMR-Daten bei diesem Polymersystem wenig sinnvoll, da wegen der Anwesenheit der Zyklen zu wenige terminale Gruppen zugunsten von zu vielen dendritischen Gruppen gefunden werden.<sup>[8]</sup>

Die Molekulargewichte der verschiedenen modifizierten und unmodifizierten Polycarbonate wurden mittels GPC bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

**Tab. 4.7:** GPC-Daten und Glasübergänge der hochverzweigten Polycarbonate **PC 1-5**.

PC	$\overline{M}_w$ [g/mol] (LS)	$\overline{M}_w$ [g/mol] (PS-Kal.)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	T <sub>g</sub> [°C]
<b>1</b>	23600	9600	5,65	-8
<b>2</b>	kein LS-Signal	800	2,00	27
<b>3</b>	kein LS-Signal	6100	2,65	-4
<b>4</b>	41400	12400	3,54	8
<b>5</b>	16900	12500	3,29	2

Auffällig ist die sehr niedrige Molmasse von **PC 2** im Vergleich zu der von **PC 1**. **PC 1** basiert auf einem Monomerverhältnis von 3:2, also einem Verhältnis der funktionellen Gruppen A und B von 1:1, bei dem durch die Stöchiometrie die höchsten Umsätze und somit auch die höchsten Molekulargewichte erreicht werden können. Bei abweichenden Monomerverhältnissen werden niedrigere Molekulargewichte erwartet, was im Falle von

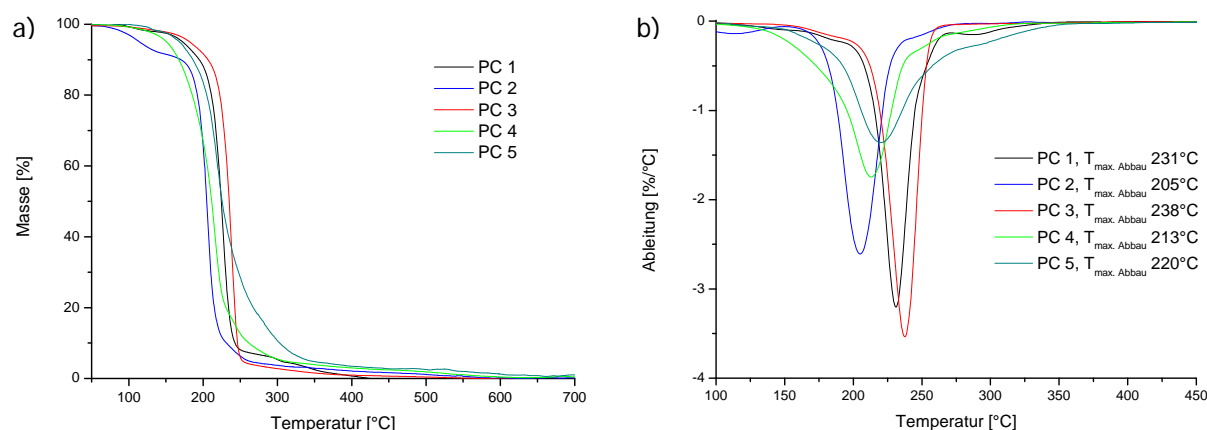
**PC 2** auch zutrifft. Die nochmalige Zugabe des  $B_3$ -Monomers sowie die längere Reaktionszeit scheinen dabei keinen Einfluss auf die Erhöhung des Molekulargewichts zu haben. Ein weiterer Faktor ist die Oberflächenaktivität des Katalysators; Kaliumhydroxid ist in Dichlormethan nicht löslich, so dass die Monomere je nach Größe der wirksamen Katalysatoroberfläche unterschiedlich effektiv umgesetzt werden, was zu Unterschieden in den Molekulargewichten führt.

Nach der Modifizierung der beiden Polymere mit TBDPS-Chlorid zu **PC 4** und **PC 5** steigt in beiden Fällen wie zu erwarten das Molekulargewicht, jedoch sinken die Polydispersitäten. Dieses Verhalten kann auf die mehrfachen Reinigungsschritte zum Entfernen der überschüssigen Silylchloride zurückgeführt werden. Mit dem Umfällen eines Polymers geht meist auch eine Fraktionierung einher, so dass z. B. niedermolekulare Anteile in Lösung bleiben, was eine Verringerung der Polydispersität erklärt. Im Falle von **PC 3**, dem mit TBDMS-Chlorid modifizierten **PC 1**, ist neben der Polydispersität auch das Molekulargewicht gesunken; allerdings konnte bei diesem Polymer kein Lichtstreu-Signal detektiert werden und die mittels Polystyrolkalibrierung erhaltenen Molmassen sind meistens mit einem größeren Fehler behaftet.

Die Glasübergangstemperaturen der hochverzweigten Polycarbonate liegen zwischen  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dabei hat das ausschließlich OH-terminierte **PC 2** mit  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Hydroxygruppen den höchsten  $T_g$ . Durch die Modifizierung mit der unpolaren TBDPS-Gruppe werden diese Wechselwirkungen geschwächt, so dass der Glasübergang von **PC 5** tiefer liegt. Dagegen steigen beim **PC 1** mit der Modifizierung, und im Falle des **PC 4** auch mit dem Molekulargewicht, die Glasübergangstemperaturen an.

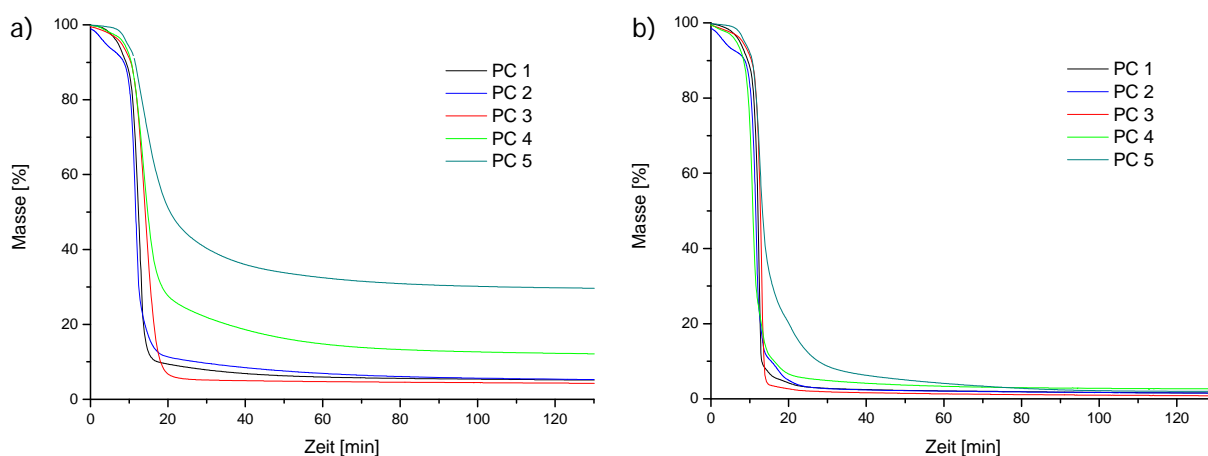
#### 4.2.3 Thermolyse

Besonders wichtig für die spätere Anwendung der hochverzweigten Polycarbonate als Porenbildner ist ihr thermisches Zersetzungsverhalten. Dynamische TGA-Messungen der Polymere **PC 1-5** (Abb. 4.19(a)) zeigen, dass ein einstufiger Abbau vorliegt, welcher bei Temperaturen um  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  beginnt; lediglich bei Polycarbonat **PC 2** fängt der Abbau schon knapp unter  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  an. Bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind die Polymere fast vollständig abgebaut, nur **PC 5** benötigt höhere Temperaturen. Die Temperaturen des maximalen Abbaus der verschiedenen Polycarbonate liegen mit Werten zwischen  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  für **PC 2** und  $238\text{ }^{\circ}\text{C}$  für **PC 3** ziemlich eng beieinander (Abb. 4.19(b)).



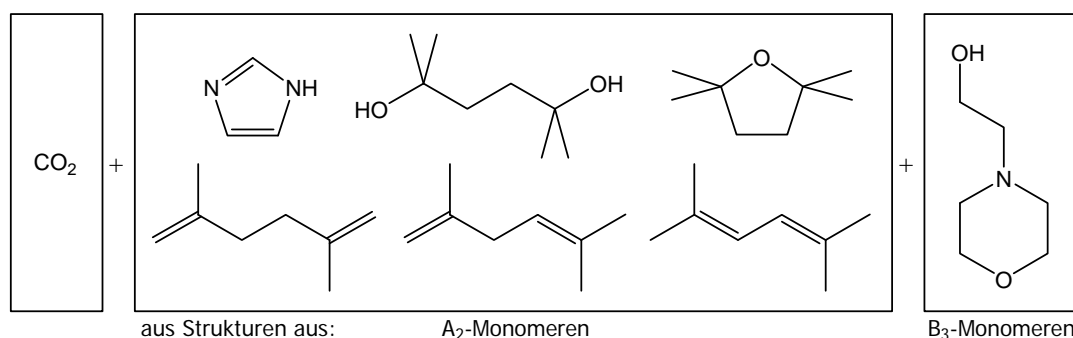
**Abb. 4.19:** Dynamische TGA (a) und die dazugehörige 1. Ableitung (b) der Polycarbonate **PC 1-5**.

Isotherme TGA-Messungen zeigen deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Polycarbonaten. Die Polymere **PC 1-3** werden bei 200 °C innerhalb von 20 Minuten bereits zu über 90 % abgebaut (Abb. 4.20(a)). Die TBDPS-substituierten Polycarbonate **PC 4** und **PC 5** dagegen sind nach 20 Minuten erst zu 70 bzw. 50 % abgebaut, und auch nach 120 Minuten bleiben noch etwa 10 % der Masse im Fall des **PC 4** und 30 % im Fall des **PC 5** zurück. Die Einführung der thermisch stabileren TBDPS-Endgruppen hat also eine Verschlechterung des Zersetzungsverhaltens der Polymere zur Folge. Zersetzt man die Polycarbonate bei 300 °C, so fallen die Unterschiede zwischen den modifizierten und unmodifizierten Polymeren nicht mehr so sehr ins Gewicht; **PC 5** wird zwar immer noch deutlich langsamer abgebaut, aber nach 120 Minuten ist auch von diesem Polymer nur noch ein kleiner Rückstand von etwa 5 % übrig.



**Abb. 4.20:** Isotherme TGA bei 200 °C (a) und 300 °C (b) der Polycarbonate **PC 1-5**.

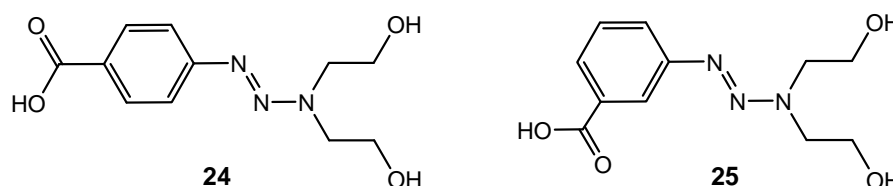
Die Thermolyse der hochverzweigten Polycarbonate **PC 1-5** erfolgt schnell und nahezu vollständig, was eine wichtige Voraussetzung für ihren Einsatz als Porenbildner ist. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Zersetzungsverhalten modifizierter und unmodifizierter Polycarbonate basierend auf dem gleichen Syntheseansatz aus einer vorhergehenden Arbeit.<sup>[135]</sup> Dort wurden auch die Zersetzungsprodukte mittels Headspace-GC-MS untersucht. Neben Kohlenstoffdioxid ließen sich Imidazol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran sowie drei verschiedene Dimethylhexadiene als Zersetzungsprodukte von Polymerstrukturen aus A<sub>2</sub>-Monomeren und N-(2-Hydroxyethyl)morpholin aus umgesetzten B<sub>3</sub>-Monomeren nachweisen (Abb. 4.21). Diese niedermolekularen Zersetzungsprodukte sollten ausreichend flüchtig sein, so dass sie nach der Zersetzung der Polymere in einer Matrix aus dieser herausdiffundieren können und luftgefüllte Poren hinterlassen.



**Abb. 4.21:** Identifizierte Zersetzungsprodukte bei der Thermolyse der hochverzweigten Polycarbonate.<sup>[135]</sup>

### 4.3 Porenbildner II – Hochverzweigte Polytriazenester

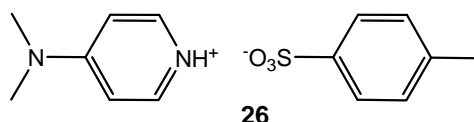
Die hier als Porenbildner zum Einsatz kommenden Polytriazenester basieren auf einem Synthesansatz, der bereits in einer vorausgehenden Arbeit untersucht wurde.<sup>[136]</sup> Die eingesetzten AB<sub>2</sub>-Monomere 1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen (**24**) und 1-(3'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen (**25**) (Abb. 4.22) waren noch in ausreichender Menge und Reinheit vorhanden, so dass auf eine erneute Synthese verzichtet werden konnte.



**Abb. 4.22:** Verwendete Monomere zur Synthese der hochverzweigten Polytriazenester.

#### 4.3.1 Synthese des Katalysators

Die Polymerisation der hochverzweigten Polytriazenester erfolgt im Gegensatz zu den hochverzweigten Polycarbonaten nicht über die Polymerroute, sondern über die Monomeroute. Die labile Triazengruppe ist also bereits in den Monomeren vorhanden, was eine Polymerisationsreaktion, die unter milden Bedingungen durchführbar ist, voraussetzt. Die Polymere wurden über eine Polyesterkondensation gemäß einer Vorschrift von Moore und Stupp aufgebaut.<sup>[146]</sup> Dazu war zunächst die Synthese des Katalysators 4'-(N,N-Dimethylamino)pyridinium-4-tosylat (DPTS, **26**) (Abb. 4.23) notwendig.

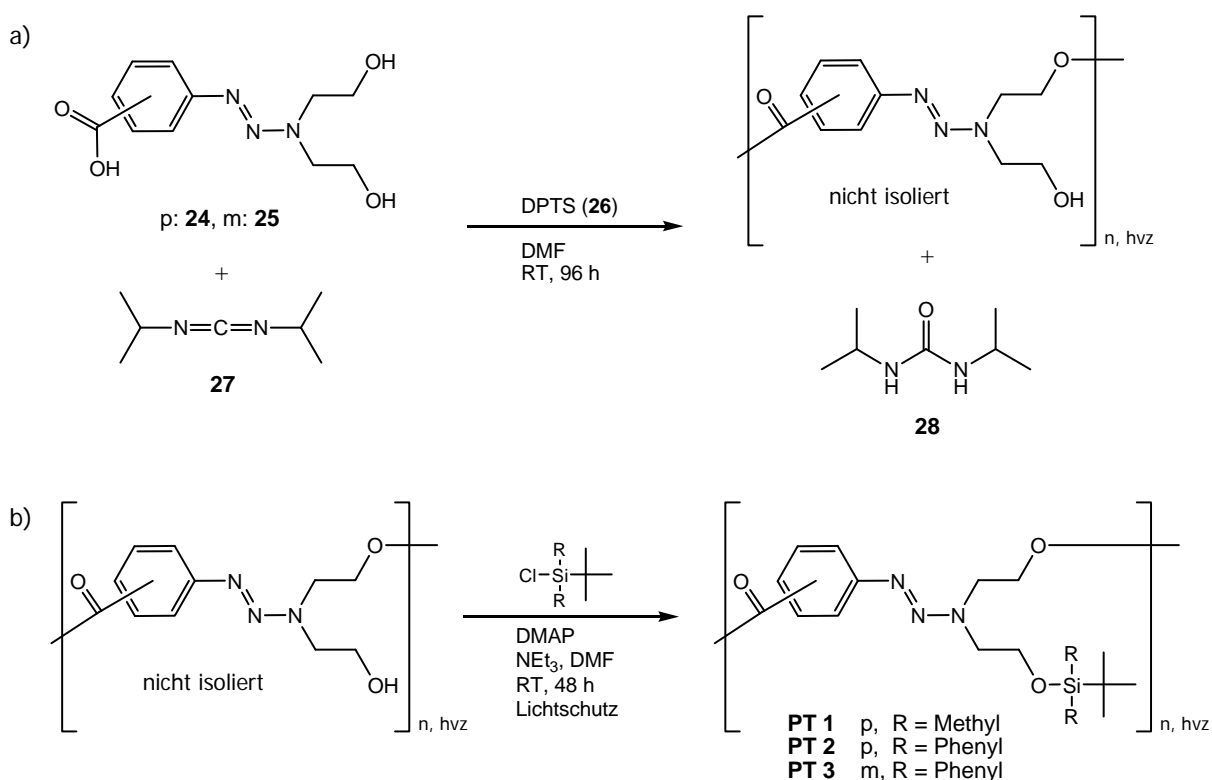


**Abb. 4.23:** 4'-(N,N-Dimethylamino)pyridinium-4-tosylat; Katalysator zur Synthese der hochverzweigten Polytriazenester unter milden Bedingungen.

Die Darstellung von DPTS aus den Edukten p-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) erfolgte bei 80 °C in Toluol. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 97 % in Form farbloser Kristalle erhalten.

### 4.3.2 Polymersynthese und Charakterisierung

Die Polykondensation der labilen Triazen-Monomere 1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen (**24**) und 1-(3'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen (**25**) (Abb 4.24(a)) wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 96 h, da nach dieser Zeit ein ausreichend hohes Molekulargewicht erreicht wird und Nebenreaktionen aber noch weitestgehend unterdrückt werden.<sup>[136]</sup> Neben dem Katalysator DPTS (**26**) wurde noch Diisopropylcarbodiimid (**27**) als Aktivator bzw. Wasserfänger in stöchiometrischen Mengen hinzugegeben. Da die Polyesterkondensation eine Gleichgewichtsreaktion ist, muss das bei der Reaktion entstehende Wasser abgefangen werden, um hohe Umsätze zu gewährleisten. Diisopropylcarbodiimid wird im Laufe der Reaktion zu Diisopropylharnstoff (**28**) umgesetzt, was der formalen Aufnahme von einem Molekül Wasser entspricht. Da die eingesetzten Monomere sowie die entstandenen Polymere photolabil sind, wurden die Polykondensationen unter Ausschluss von Licht durchgeführt.



**Abb. 4.24:** Polyesterkondensation der labilen Triazen-Monomere **24** und **25** unter DPTS-Katalyse (a) und anschließende Modifizierung des nicht isolierten hochverzweigten Produkts mit TBDMS-Chlorid und TBDPS-Chlorid zu den Polytriazenenestern **PT 1-3**.

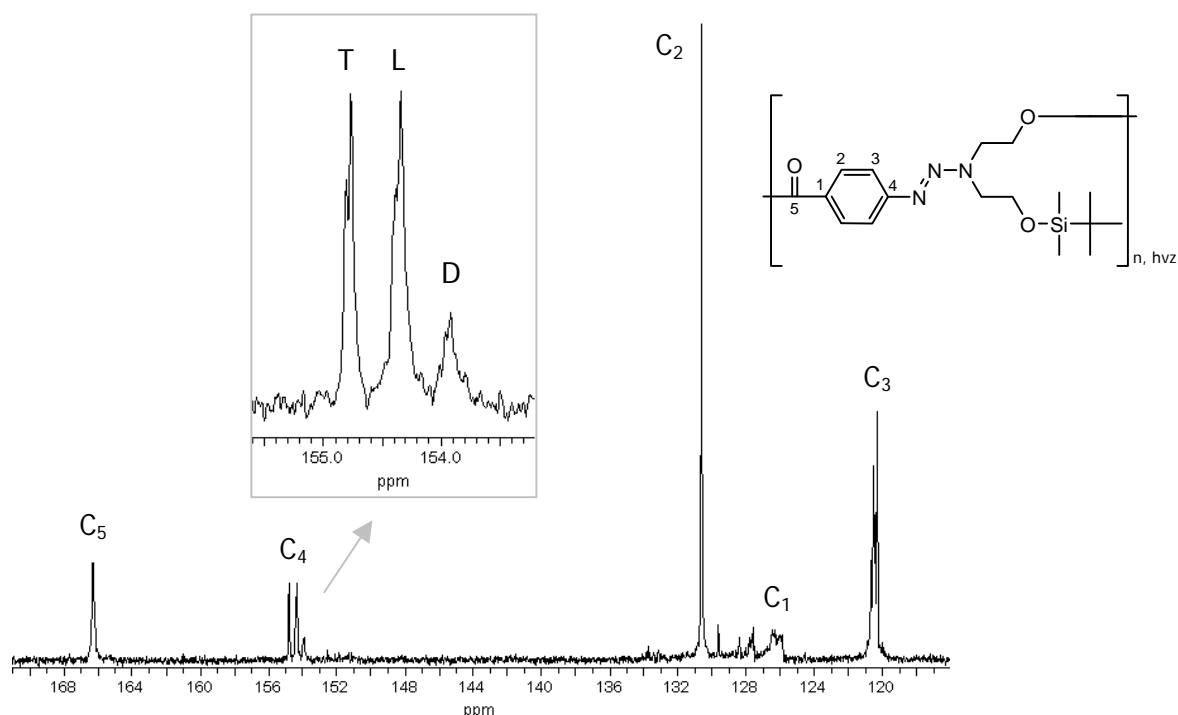


Der entstehende Diisopropylharnstoff (**28**) fällt aus der Reaktionslösung aus und kann nach Beendigung der Reaktion leicht durch Filtration abgetrennt werden. Das entstandene Polymer wurde nicht isoliert und die filtrierte Reaktionslösung wurde gleich zur Modifizierung der Polymere weiterverwendet (Abb 4.24(b)).

Genau wie bei den unmodifizierten Polycarbonaten ist auch bei den unmodifizierten Polytriazenestern die Polymerstruktur durch viele polare Hydroxy-Einheiten charakterisiert. Um eine gute Mischbarkeit mit einer Matrix aus hochverzweigten Polyphenylenen zu erreichen, wurden die Polytriazenester direkt polymeranalog substituiert. Als unpolare Endgruppen wurden dabei wieder die TBDMS- und die TBDPS-Gruppe verwendet. Die Einführung der Silylgruppen erfolgte auch bei den Polytriazenestern bei Raumtemperatur mit den entsprechenden Silylchloriden in Gegenwart von Triethylamin und DMAP. Da die Modifizierung in situ durchgeführt wurde, wurden die Reagenzien gleich zu der schon vorhandenen Polymerlösung hinzugegeben. Zur Aufreinigung und Abtrennung überschüssiger Silylchloride wurden die Polymere mehrmals aus Dichlormethan in kaltes Methanol gefällt. Die modifizierten Polytriazenester sind spröde Feststoffe von dunkelroter bis bräunlicher Farbe.

Die Strukturen der verschiedenen Polytriazenester unterscheiden sich nur geringfügig, **PT 1** und **PT 2** entstammen dem gleichen Polymerisationsansatz; vor der Modifizierung wurde die Reaktionslösung geteilt, die eine Hälfte mit TBDMS-Chlorid umgesetzt (**PT 1**) und die andere mit TBDPS-Chlorid (**PT 2**). Der Phenylring im Polymerrückgrat ist para-substituiert, **PT 1** und **PT 2** basieren auf Monomer **24**. Polymer **PT 3** dagegen basiert auf Monomer **25** und ist somit meta-substituiert. Bei dieser Struktur wurde nur die bezüglich der Mischbarkeit mit der Polyphenylenmatrix vielversprechendere TBDPS-Gruppe eingeführt.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polytriazenester bestätigen deren Strukturen. Die aromatischen Kohlenstoffatome im Polymerrückgrat sowie auch der benachbarte Carbonyl-Kohlenstoff zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschiedlich stark ausgeprägte Signalaufspaltungen, die den entsprechenden Atomen in den terminalen, linearen und dendritischen Einheiten zugeordnet werden können.<sup>[136]</sup> Als Beispiel ist in Abbildung 4.25 der Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **PT 1** dargestellt. Besonders ausgeprägt sind die Aufspaltungen bei dem mit der Triazengruppe substituierten Kohlenstoff des Phenylrings ( $\text{C}_4$  in Abb. 4.25), so dass über das Verhältnis der Signalintegrale der Anteil der entsprechenden Einheiten im Polymer berechnet werden konnte. Die Ergebnisse sowie die aus den Werten berechneten Verzweigungsgrade nach Fréchet (vgl. Gl. 2.2) und Frey (vgl. Gl. 2.3) sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.



**Abb. 4.25:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Polytriazenesters **PT 1**.

**Tab. 4.8:** Aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten berechnete Werte für die Anteile an terminalen, linearen und dendritischen Einheiten sowie für den Verzweigungsgrad der Polymere **PT 1-3**.

PT	Anteil T	Anteil L	Anteil D	$\text{DB}_{\text{Fréchet}}$	$\text{DB}_{\text{Frey}}$
<b>1</b>	33 %	50 %	17 %	0,50	0,40
<b>2</b>	35 %	47 %	18 %	0,53	0,43
<b>3</b>	25 %	37 %	38 %	0,63	0,67

Die Verzweigungsgrade der Polymere **PT 1** und **PT 2** liegen um einen Wert von 0,5, so dass von einem statistischen Verlauf der Polymerisation der  $\text{AB}_2$ -Monomere ausgegangen werden kann. Der Verzweigungsgrad des meta-substituierten Polytriazenesters **PT 3** liegt etwas darüber, was auf eine höhere Reaktivität der OH-Gruppen in den linearen Einheiten gegenüber denen in den terminalen Einheiten hindeutet. Allerdings können die Abweichungen auch auf Ungenauigkeiten bei der Integration der Signalintensitäten zurückzuführen sein; schließlich sollten **PT 1** und **PT 2** eigentlich den gleichen Wert besitzen, da sie aus demselben Syntheseansatz stammen.

Mittels GPC wurden die Molekulargewichte der silylierten Polytriazenester bestimmt. In Tabelle 4.9 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

**Tab. 4.9:** GPC-Daten und Glasübergänge der hochverzweigten Polytriazenester **PT 1-3**.

<b>PT</b>	$\overline{M}_w$ [g/mol] (LS)	$\overline{M}_w$ [g/mol] (PS-Kal.)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$T_g$ [°C]
<b>1</b>	14700	4500	2,05	1
<b>2</b>	20400	4900	2,23	1
<b>3</b>	kein LS-Signal	3500	2,42	25

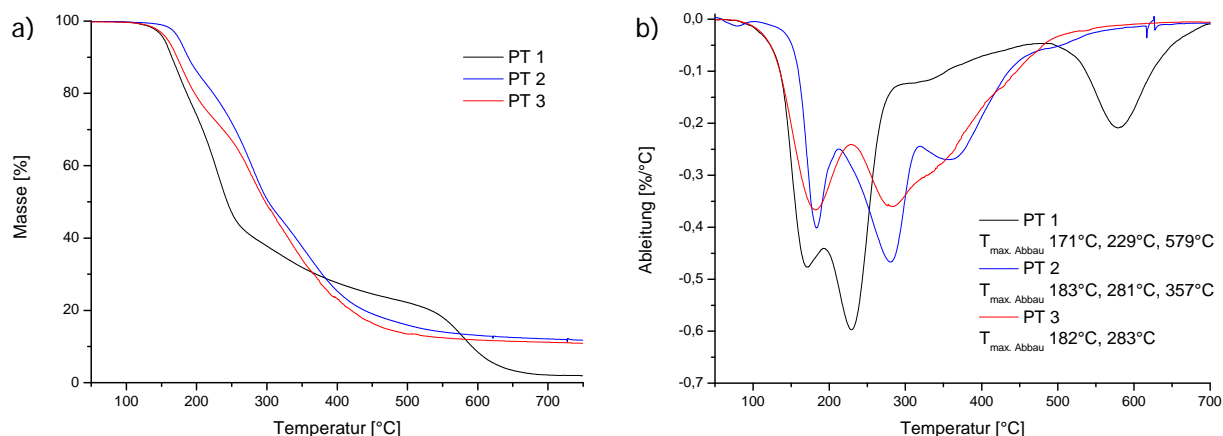
Wie zu erwarten, liegen die  $\overline{M}_w$ -Werte für **PT 1** und **PT 2** in einem ähnlichen Bereich, schließlich stammen die beiden Polymere aus dem gleichen Syntheseansatz. Der Polytriazenester **PT 3** dagegen scheint ein geringeres Molekulargewicht zu haben. Leider konnte kein Lichtstreu-Signal detektiert werden, aber die aus der Polystyrolkalibrierung erhaltenen Werte weisen auf ein fast um etwa 1000 g/mol reduziertes Molekulargewicht hin. Dieses Verhalten könnte einerseits auf eine geringere Reaktivität des meta-substituierten Monomers **25** hindeuten, andererseits aber auch auf einen geringeren hydrodynamischen Radius des meta-verknüpften Polymerrückgrats gegenüber der raumausfüllenderen para-Verknüpfung zurückzuführen sein. Die Polydispersitäten sind bei allen Polytriazenestern relativ niedrig; der Grund dafür liegt in der Fraktionierung der Polymere während der intensiven Aufreinigung durch mehrfaches Umfällen.

Bezüglich der Glasübergangstemperaturen liegen die Polymere **PT 1** und **PT 2** wieder im gleichen Bereich; bei beiden liegt der  $T_g$ -Wert bei 1 °C. Die Glasübergangstemperatur von **PT 3** liegt mit 25 °C deutlich darüber, was auf eine etwas erhöhte Stabilität – trotz des geringeren Molekulargewichts – gegenüber den anderen beiden Polytriazenestern hinweist.

### 4.3.3 Thermolyse

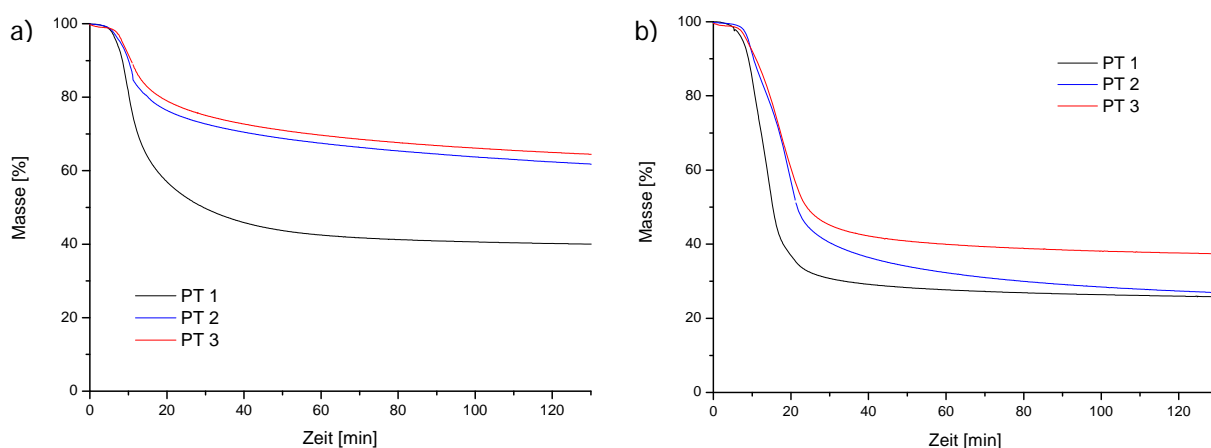
Im Hinblick auf die geplante Anwendung der hochverzweigten Polytriazenester als Porenbildner wurde das thermische Zersetzungsverhalten der Polymere überprüft. Anders als bei den hochverzweigten Polycarbonaten verläuft der Abbau hier nicht in nur einer Stufe, sondern in zwei bis drei Stufen (Abb. 4.26). Er beginnt bei etwa 150 °C für **PT 2** und bei 120 °C für die anderen beiden Polytriazenester. Im Verlauf der Thermolyse unterscheidet sich das TBDMS-substituierte **PT 1** deutlich von den beiden TBDPS-substituierten Polymeren. Der Abbau erfolgt zunächst schnell in zwei Stufen bei 171 und 229 °C mit etwa 75 % Gewichtsverlust, bei 579 °C wird dann der Rest des Polymers abgebaut, so dass am Ende ein Rückstand von weniger als 5 % übrig bleibt. Bei den mit den thermisch stabileren TBDPS-

Gruppen substituierten Polytriazenestern **PT 2** und **PT 3** wird schneller ein Massenverlust von etwa 85 % erreicht, allerdings erhöht sich dieser dann auch nicht mehr wesentlich, so dass bei 750 °C mehr Rückstand übrig bleibt.



**Abb. 4.26:** Dynamische TGA (a) und die dazugehörige 1. Ableitung (b) der Polytriazenester **PT 1-3**.

Die isothermen TGA-Messungen verdeutlichen ebenfalls die höhere thermische Stabilität der TBDPS-substituierten Polytriazenester. Nach 120 Minuten bei 200 °C sind **PT 2** und **PT 3** nur zu rund 35 % abgebaut worden, während beim flüchtigeren TBDMS-substituierten **PT 1** ein Massenverlust von 60 % auftritt (Abb. 4.27(a)). Die isothermen Messungen bei 300 °C zeigen wieder einen deutlich schnelleren Abbau des **PT 1**, Polymer **PT 2** erreicht aber nach 120 Minuten einen ähnlich hohen Massenverlust von 75 %, bei **PT 3** liegt dieser dagegen nur bei knapp über 60 % (Abb. 4.27(b)). Generell ist das Abbauverhalten von **PT 2** etwas besser als das von **PT 3**, was auf eine geringfügig erhöhte thermische Stabilität der meta-substituierten Phenylringe gegenüber den para-substituierten Phenylringen im Polymerrückgrat hinweist.

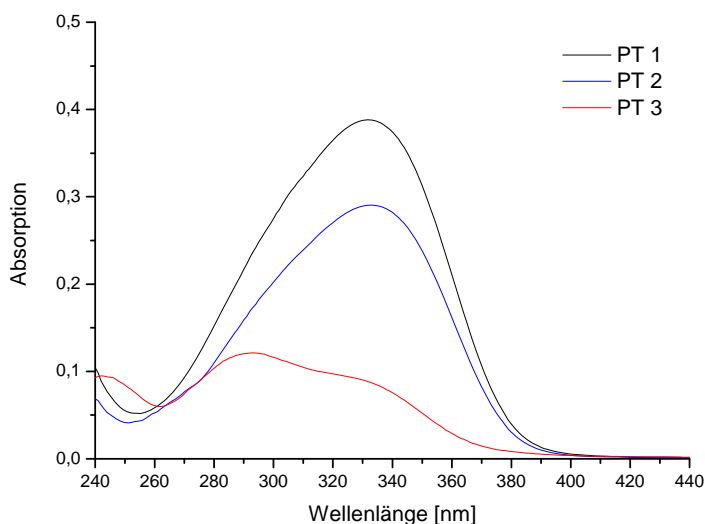


**Abb. 4.27:** Isotherme TGA bei 200 °C (a) und 300 °C (b) der Polytriazenenester **PT 1-3**.

Im Vergleich mit den hochverzweigten Polycarbonaten zeigen die hochverzweigten Polytriazenenester ein deutlich schlechteres Abbauverhalten. Durch Erhöhung der Zersetzungstemperatur von 200 auf 300 °C konnten zwar höhere Massenverluste bis zu 75 % erreicht werden, was jedoch nicht an die optimalen Werte von über 95 % für die unsubstituierten und substituierten Polycarbonate heranreicht.

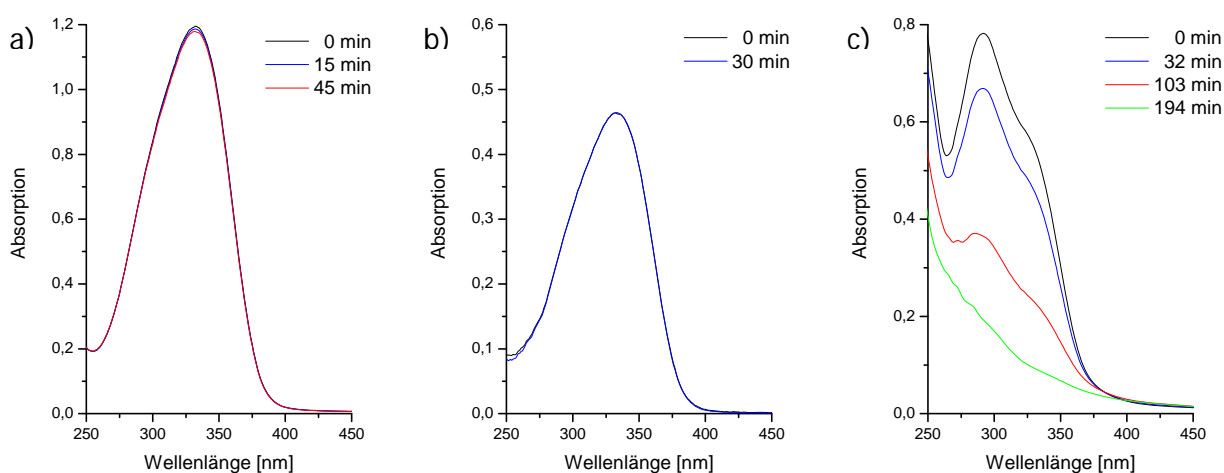
#### 4.3.4 Photolyse

Die UV/Vis-Spektren der hochverzweigten Polytriazenenester **PT 1-3** (Abb. 4.28) zeigen Absorptionsmaxima, die den  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen der labilen Triazengruppen zugeordnet werden können. Für die para-substituierten Polytriazenenester **PT 1** und **PT 2** liegt das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 332 nm und für den meta-substituierten Polytriazenenester **PT 3** bei 292 nm.



**Abb. 4.28:** UV/Vis-Spektren der hochverzweigten Polytriazenester **PT 1-3** ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  (**PT 1**) und  $1,1 \cdot 10^{-5}$  (**PT 2** und **PT 3**) molare Lösungen in Chloroform; molare Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{\max} = 2,8 \cdot 10^4$  (**PT 1**),  $2,6 \cdot 10^4$  (**PT 2**) und  $1,1 \cdot 10^4$  (**PT 3**)  $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ).

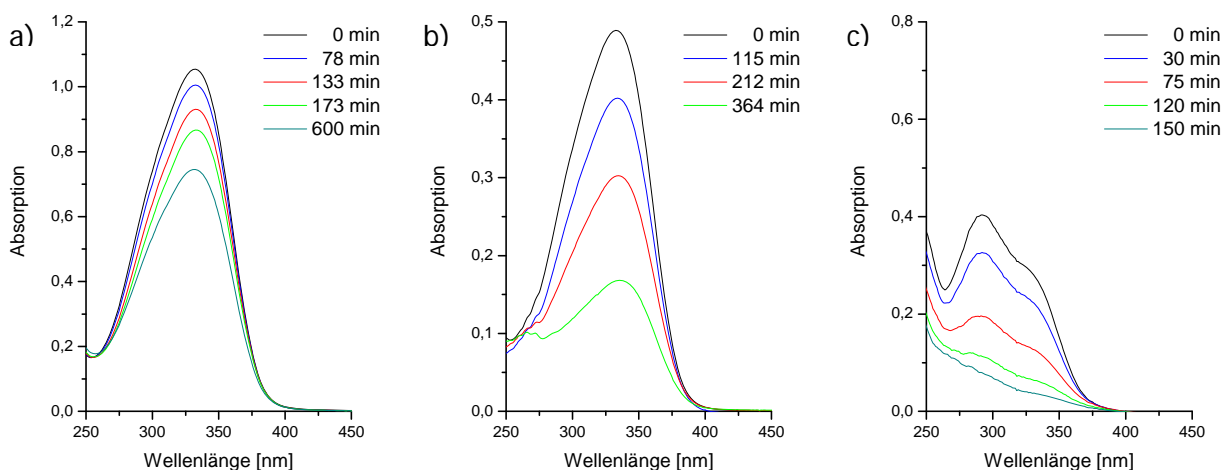
Zur Überprüfung des photochemischen Zersetzungsverhaltens der Polytriazenester wurden diese in Lösung zunächst mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 332 nm, entsprechend der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Polymere **PT 1** und **PT 2**, bestrahlt. Die Abnahme der Intensität der Absorption zeigt dabei die Zersetzung des Polymers an. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.29 zusammengefasst.



**Abb. 4.29:** UV/Vis-Spektren der hochverzweigten Polytriazenester **PT 1** (a), **PT 2** (b) und **PT 3** (c) nach Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 332 nm.

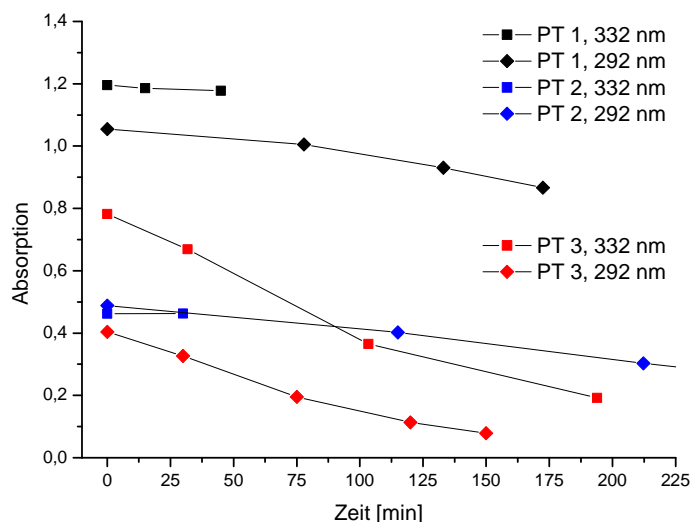
Es fällt auf, dass gerade bei **PT 1** und **PT 2** (Abb. 4.29(a) und (b)) überhaupt keine Zersetzung zu beobachten ist. Bei **PT 3** (Abb. 4.29(c)) dagegen ist deutlich eine Abnahme der Absorptionsintensität und damit eine Photolyse zu beobachten.

Führt man die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 292 nm – entsprechend der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von **PT 3** – durch, so nehmen die Intensitäten bei allen Polytriazenestern ab (Abb. 4.30).



**Abb. 4.30:** UV/Vis-Spektren der hochverzweigten Polytriazenester **PT 1** (a), **PT 2** (b) und **PT 3** (c) nach Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 292 nm.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der meta-Polytriazenester **PT 3** wesentlich reaktiver bezüglich der Photolyse ist als die beiden para-Polytriazenester **PT 1** und **PT 2**. Dieses Verhalten stimmt gut mit Beobachtungen aus vorhergehenden Arbeiten überein.<sup>[136]</sup> In Abbildung 4.31 wurden die Peak-Maxima der Absorptionskurven nach den verschiedenen Bestrahlungszeiten gegen die Zeit aufgetragen. **PT 1** und **PT 2** zeigen ein ähnlich langsames Photolyseverhalten; die verschiedenen Silyl-Substituenten der beiden Polymere haben also keinen wesentlichen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Polymere. Für die Verwendung als Porenbildner über eine photochemische Zersetzung scheint also der meta-Polytriazenester **PT 3** der am besten geeignete Kandidat zu sein.



**Abb. 4.31:** Zusammenfassung des Photolyseverhaltens der hochverzweigten Polytriazenenester **PT 1-3** nach Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlängen 332 nm und 292 nm.

Vom hochverzweigten Polytriazenenester **PT 3** wurden Filme aus einer 0,3%igen Lösung des Polymers in Toluol angefertigt und ebenfalls mit Licht der Wellenlänge 292 nm bestrahlt. In den UV/Vis-Spektren trat auch nach längeren Bestrahlungszeiten keine Intensitätsabnahme auf. Auch die Bestrahlung mit polychromatischem Licht brachte keine Veränderung. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die hohe Dichte an funktionellen Gruppen im Film zurückzuführen. Dadurch kann es eher zu einem verminderten Abbau aufgrund von Rekombinationen der durch den photochemisch induzierten Zerfall gebildeten Radikale kommen als in einer verdünnten Lösung. Darüber hinaus ist das Polymerrückgrat im Film weniger flexibel, so dass sterische Behinderungen bei der E/Z-Isomerisierung der Triazengruppe, welche dem homolytischen Bindungsbruch vorausgeht (vgl. Abb. 2.15), auftreten können.



## 4.4 Mischbarkeit der Matrixpolymere mit den Porenbildnern

### 4.4.1 Filmbildungseigenschaften der Polyphenylene

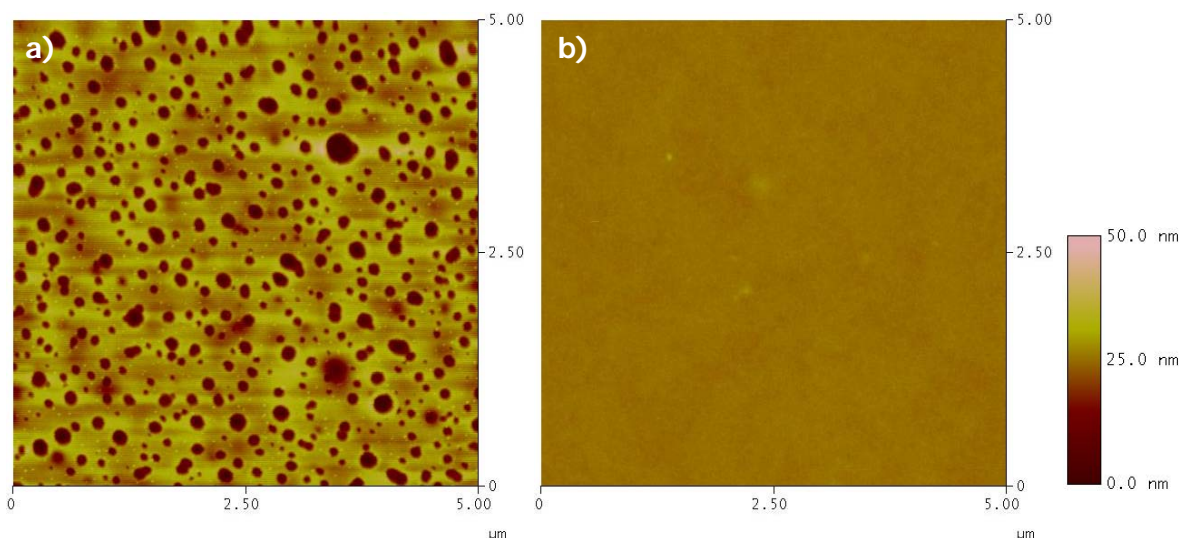
Die Polyphenylene bilden transparente Filme von rötlich-brauner Farbe. Aufgrund der hohen Sprödigkeit der Polymere ist es allerdings nicht einfach, makellose und zusammenhängende Filme herzustellen. Bei Versuchen, Filme durch flächendeckendes Auftropfen der Polymerlösungen auf Objektträger und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels in einer geschlossenen Petrischale zu erzeugen, wurden ausschließlich rissige Filme erhalten. Dazu wurden zunächst Polymerlösungen mit Konzentrationen von 0,1 % bis 30 % in Chloroform oder THF verwendet. Auch dünnere Filme konnten nicht kontinuierlich erhalten werden. Mit dem langsamer verdampfenden Toluol als Lösungsmittel konnten vor allem bei geringeren Konzentrationen der Lösungen, also im Fall von dünneren Filmen, bessere Ergebnisse erzielt werden; allerdings waren die Schichten auch hier nicht frei von Fehlstellen. Dass auch dickere Filme kontinuierlich hergestellt werden können, belegt das in Abbildung 4.32 zu sehende Röhrchen aus dem  $A_2+B_3$ -Polyphenylen **PPH 1a**, welches durch die sehr langsame Verdampfung von Chloroform aus einem mit einem Plastikstopfen verschlossenen Glasröhrchen über mehrere Wochen erhalten wurde.



**Abb. 4.32:** Röhrchen aus dem  $A_2+B_3$ -Polyphenylen **PPH 1a**; Dicke der Wand ca. 0,5 mm.

Um eine präparativ besser anwendbare und reproduzierbare Methode zur Herstellung von dünnen Schichten zu finden, wurde getestet, ob sich Polyphenylenfilme mittels Spincoating herstellen lassen. Dazu wurde zunächst THF als Lösungsmittel verwendet. Die erhaltenen Filme hatten keine sichtbaren Fehlstellen, beim Betrachten mit einem Rasterkraftmikroskop

(AFM, „atomic force microscope“) wurde jedoch deutlich, dass durch zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels Lochstrukturen an der Oberfläche entstanden sind (Abb. 4.33(a)). Mit Toluol als Lösungsmittel konnte dieses Phänomen vermieden werden und es wurden glatte Oberflächen erhalten (Abb. 4.33(b)).



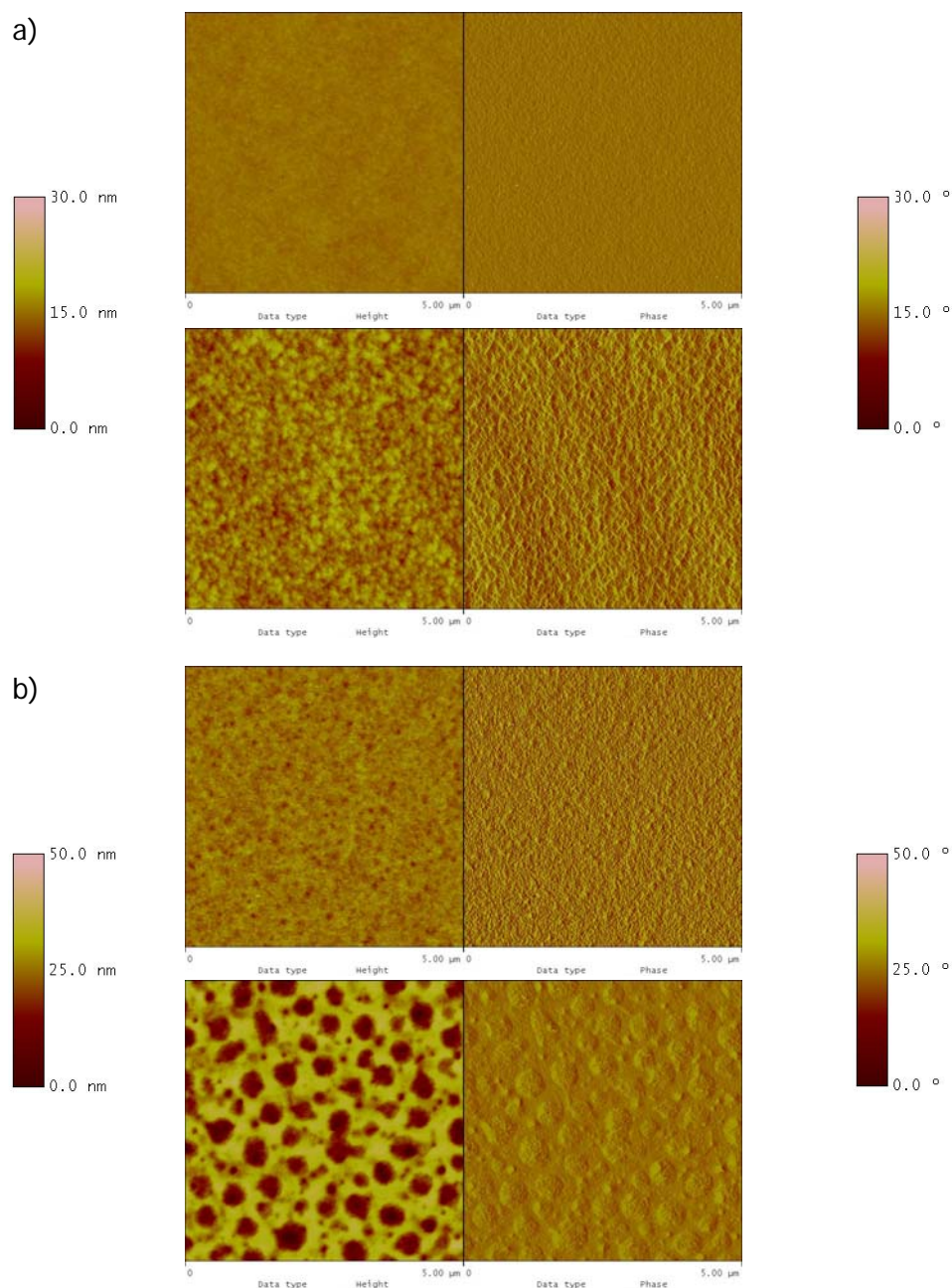
**Abb. 4.33:** AFM-Höhenbilder eines AB<sub>2</sub>-Polyphenylens in THF (a) und Toluol (b). Die Konzentrationen der verwendeten Polymerlösungen betrugen jeweils 10 %.

Es wurden Lösungen von 5 bis 40 Gewichtsprozent (wt%) der A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>- und der AB<sub>2</sub>-Polyphenylene in Toluol zum Spincoating getestet, dabei konnten Schichtdicken von etwa 150 bis 2900 nm realisiert werden. Die Schichten zeigen eine sehr gute Substrathaftung sowohl auf Silizium-Wafern als auch auf Glasträgern; Versuche, die Filme mechanisch, mit Hilfe von Wasser oder in flüssigem Stickstoff abzulösen, schlugen fehl. Die Rauigkeit der Oberflächen nimmt zu, je dicker die Filme werden. Bei der Verwendung von 40%igen Lösungen konnten auch mittels Spincoating keine durchgängigen Filme erhalten werden, es zeigten sich Risse wie bei den aufgetropften Filmen.

#### 4.4.2 Präparation und Charakterisierung von Blends in Form dünner Schichten

Sowohl die hochverzweigten Polycarbonate als auch die hochverzweigten Polytriazenester sind in Toluol löslich, so dass die Herstellung von Blends mit den hochverzweigten Polyphenylenen mittels Spincoating relativ einfach zu realisieren war. Als Substrat wurden Silizium-Wafer mit einer natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht verwendet. Es wurden 10- oder 20%ige Lösungen aus den Polyphenylenen und den Porenbildnern getrennt voneinander hergestellt und anschließend in den entsprechenden Verhältnissen zu einer Lösung für das Spincoating vermischt.

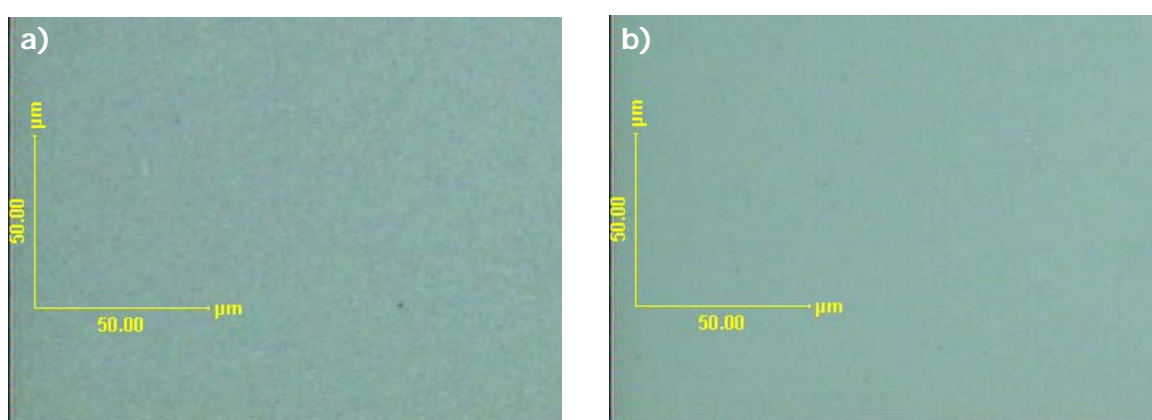
Die  $\text{A}_2+\text{B}_3$ -Polyphenylene **PPH 1** und  $\text{AB}_2$ -Polyphenylene **PPH 2** wurden als Matrixpolymere mit verschiedenen Porenbildnern zu dünnen Schichten verarbeitet. Diese wurden zunächst mit einem Lichtmikroskop untersucht; bei beiden Polymerarten trat keine makroskopische Phasenseparation auf, die Filme waren homogen und frei von Fehlstellen. AFM-Aufnahmen zeigen dagegen deutliche Unterschiede zwischen den  $\text{A}_2+\text{B}_3$ - und den  $\text{AB}_2$ -Polymeren. Als Beispiel sind die Aufnahmen von Blends aus  $\text{AB}_2$ -Polyphenylenen mit **PC 3** und **PC 6** denen der  $\text{A}_2+\text{B}_3$ -Polyphenylene mit den gleichen Polycarbonaten in Abbildung 4.34 gegenübergestellt.



**Abb. 4.34:** AFM-Höhen- (links) und Phasenbilder (rechts) von Blends eines AB<sub>2</sub>-Polyphenylens (jeweils oben) und eines A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylens (jeweils unten) mit Anteilen von je 10 % an den Polycarbonaten **PC 3** (a) und **PC 6** (b).

Die glatteren Oberflächen und niedrigeren Rauigkeiten der AB<sub>2</sub>-Polyphenylenblends deuten auf wesentlich bessere Mischbarkeiten mit den Porenbildnern hin. Dieses Verhalten dürfte auf die höhere Verzweigung der AB<sub>2</sub>-Polyphenylene verglichen mit den A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylenen zurückzuführen sein. Dadurch eignen sich die AB<sub>2</sub>-Polyphenylene **PPH 2** am besten als Matrixpolymere, so dass weitere Untersuchungen nur noch an AB<sub>2</sub>-Polyphenylenblends durchgeführt wurden.

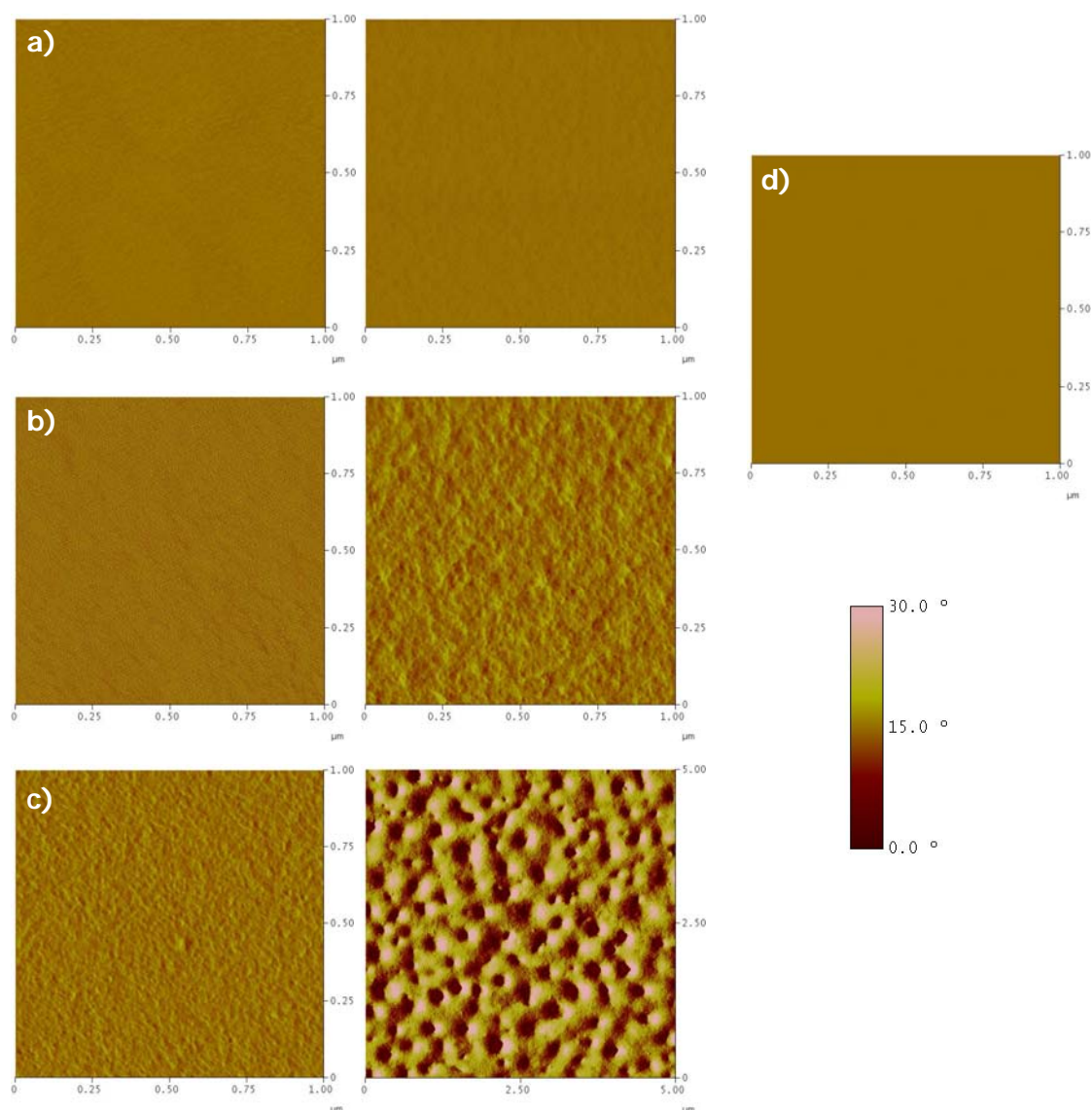
Es wurden Blends mit allen Polycarbonaten und Polytriazenestern mit Anteilen von je 10 % und 30 % an Porenbildner hergestellt; lediglich das ausschließlich Hydroxy-Endgruppen enthaltende **PC 2** wurde aufgrund seiner hohen Polarität nicht verwendet. Die Details zur Präparation der Filme sind in Tabelle 6.7 in Kapitel 6.5 zusammengefasst. Unterschiede in der Mischbarkeit mit der Polyphenylenmatrix konnten bei den 30 % Porenbildner enthaltenden Schichten teilweise bereits bei der Betrachtung unter dem Lichtmikroskop festgestellt werden. So vermischt sich der TBDPS-substituierte meta-Polytriazenester **PT 3** wesentlich besser mit der Matrix als der TBDMS-substituierte para-Polytriazenester **PT 1** (Abb. 4.35).



**Abb. 4.35:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen von Blends eines AB<sub>2</sub>-Polyphenylens mit einem Anteil von je 30 % an den Polytriazenestern **PT 1** (a) und **PT 3** (b).

Die AFM-Charakterisierung der Schichten zeigte weitere Unterschiede. Die Porenbildner lassen sich demnach grob in drei Gruppen einteilen: Porenbildner, die sich sowohl in einem Anteil von 10 % als auch in einem Anteil von 30 % gut mit der Matrix vermischen, zeigen eine gute Mischbarkeit. Dazu gehören **PT 3** (Abb. 4.36(a)), **PT 2** und **PC 5**. Eine mittlere Mischbarkeit zeigen **PC 4** (Abb. 4.36(b)), **PC 3** und **PC 1**, die sich in einem Anteil von 10 % ebenfalls gut mit der Matrix vermischen, in einem Anteil von 30 % allerdings nur eine mittlere Mischbarkeit zeigen. Schlecht mischbar dagegen sind **PT 1** (Abb. 4.36(c)) und **PC 6**, vor allem in einem Anteil von 30 %, aber auch in einem Anteil von 10 % zeigt sich bereits eine Verschlechterung der Mischbarkeit gegenüber den anderen Porenbildnern. Die Einteilung der verschiedenen Porenbildner bezüglich ihrer Mischbarkeit mit der AB<sub>2</sub>-Polyphenylenmatrix ist noch mal in Tabelle 4.10 zusammengefasst.





**Abb. 4.36:** AFM-Phasenbilder von AB<sub>2</sub>-Polyphenylenblends mit Anteilen von je 10 % (links) und je 30 % (rechts) an Polytriazenester **PT 3** (a), Polycarbonat **PC 4** (b) und Polytriazenester **PT 1** (c). Zum Vergleich ist das Phasenbild der reinen Polyphenylenmatrix abgebildet (d).

**Tab. 4.10:** Einteilung der Porenbildner gemäß ihrer Mischbarkeit mit der Matrix.

gute Mischbarkeit	mittlere Mischbarkeit	schlechte Mischbarkeit
<b>PT 3</b>	<b>PC 4</b>	<b>PT 1</b>
<b>PT 2</b>	<b>PC 3</b>	<b>PC 6</b>
<b>PC 5</b>	<b>PC 1</b>	

Die drei Porenbildner, die eine gute Mischbarkeit zeigen, sind die beiden TBDPS-substituierten Polytriazenester **PT 2** und **PT 3** sowie das vollständig TBDPS-substituierte

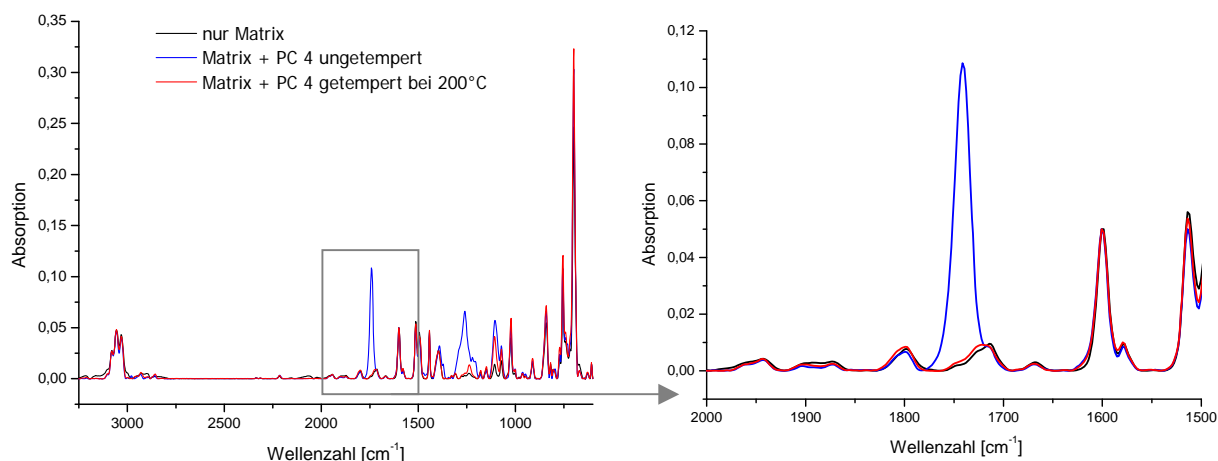
Polycarbonat **PC 5**. Die TBDPS-Endgruppe ist der Polyphenylenmatrix mit ihren zwei Phenylgruppen chemisch am ähnlichsten, so dass es nicht verwunderlich ist, bei diesen drei Polymeren die besten Mischbarkeiten zu finden. Die nicht so gut mischbaren Polycarbonate **PC 1**, **3** und **4** sind neben Silylgruppen vornehmlich durch Carbonylimidazol-Endgruppen charakterisiert. Der Einfluss der Carbonylimidazolgruppen scheint zu überwiegen, denn sonst würde man für **PC 4**, das ja auch mit TBDPS-Chlorid modifiziert wurde, eine bessere Mischbarkeit erwarten. Schlechte Mischbarkeiten zeigen dagegen der TBDMS-substituierte Polytriazenester **PT 1** und das vollständig TBDMS-substituierte Polycarbonat **PC 6**. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur eine geringe Polarität der Polymere – beide Silylgruppen sollten diese ähnlich beeinflussen – wichtig für eine gute Vermischung mit der unpolaren Matrix ist, sondern auch die chemische Verwandtschaft der Strukturen eine Rolle spielt. Und diese ist bei den phenylierten Silylgruppen mehr vorhanden als bei den Carbonylimidazolgruppen und kaum bei den methylierten Silylgruppen.

## 4.5 Abbau der Porenbildner in der Polyphenylenmatrix

### 4.5.1 Thermischer Abbau

Zum thermischen Abbau der Porenbildner in den Blends wurden etwa 2,2 bis 2,9  $\mu\text{m}$  dicke Filme auf Silizium-Wafern hergestellt, welche anschließend 5 Stunden bei 200 °C bzw. 300 °C in einem Vakuumofen getempert wurden. Die Schichten wurden mittels Spincoating (2400 U/min, 60 s) 20%iger Lösungen in Toluol aufgebracht und enthielten jeweils 10 % des entsprechenden Porenbildners. Der thermische Abbau wurde mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) untersucht, dabei wurden Spektren jeweils vor und nach dem Tempern der Proben aufgenommen.

Als Beispiel für das Abbauverhalten der hochverzweigten Polycarbonate sind in Abbildung 4.37 die IR-Spektren des Blends des AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2n** mit dem teilweise TBDPS-substituierten **PC 4** als Porenbildner abgebildet.

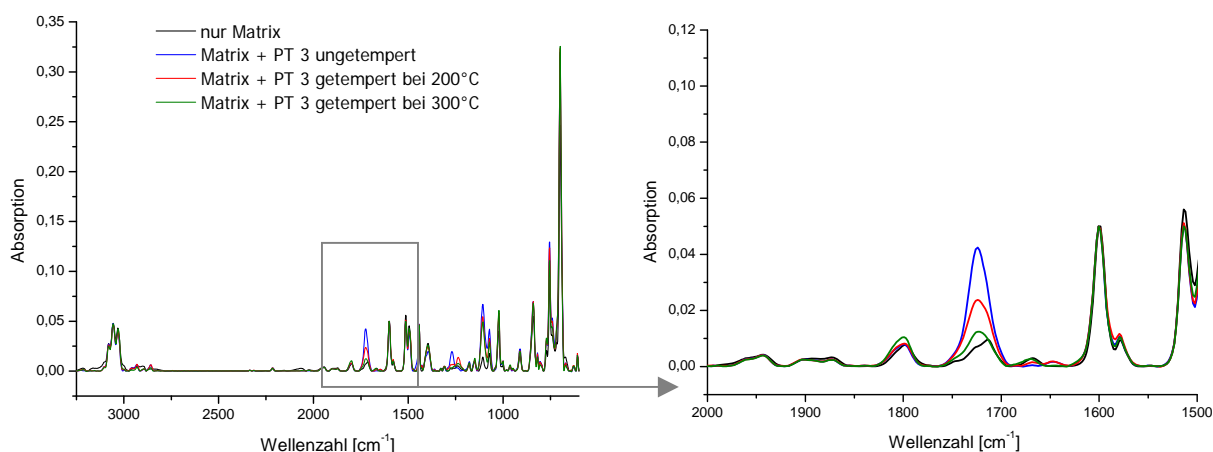


**Abb. 4.37:** IR-Spektren von Matrixpolymer **PPH 2n** und einem Blend aus **PPH 2n** und **PC 4** vor und nach dem Tempern bei 200 °C.

An dem Verschwinden der Carbonyl-Bande des Polycarbonats bei einer Wellenzahl von etwa  $1740\text{ cm}^{-1}$  kann man erkennen, dass das Polycarbonat nach dem Tempern bei 200 °C bereits vollständig abgebaut wurde. Ein weiteres Tempern bei 300 °C war demnach nicht mehr nötig. Isotherme TGA-Messungen bei 200 °C (vgl. Abb. 4.20(a)) ließen vermuten, dass vor allem bei den TBDPS-substituierten Polycarbonaten **PC 4** und **PC 5** nach dem Tempern bei 200 °C ein Rückstand übrigbleiben würde. Der Abbau der Polymere scheint aber eingebettet in einer dünnen Schicht schneller und vollständiger abzulaufen als in Substanz. Ein Blend mit Polycarbonat **PC 5** als Porenbildner wurde unter Argonatmosphäre bei 200 °C getempert. Auch hierbei verschwindet die Carbonyl-Bande im IR-Spektrum nach dem Tempern; der thermische Abbau der Polycarbonate aus einem dünnen Film verläuft also auch atmosphärisch vollständig.

Repräsentativ für die hochverzweigten Polytriazenester sind in Abbildung 4.38 die IR-Spektren des Blends des AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2n** mit dem TBDPS-substituierten meta-Polytriazenester **PT 3** als Porenbildner dargestellt.





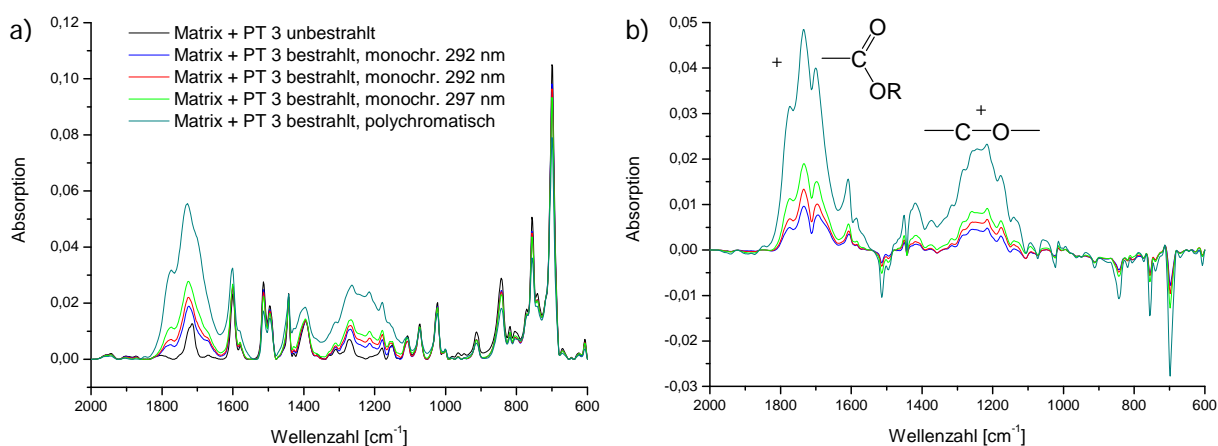
**Abb. 4.38:** IR-Spektren von Matrixpolymer **PPH 2n** und einem Blend aus **PPH 2n** und **PT 3** vor und nach dem Tempern bei 200 °C und 300 °C.

In den IR-Spektren der Polytriazenester sind die Carbonyl-Banden nicht ganz so ausgeprägt wie bei den Polycarbonaten, aber der thermische Abbau lässt sich auch hier gut an der Verringerung der Bande bei 1725 cm<sup>-1</sup> verfolgen. Nach dem Tempern bei 200 °C ist die Intensität der Bande nur um etwa die Hälfte gesunken; auch nochmalige 5 Stunden im Vakuumofen bei der gleichen Temperatur brachten keine Veränderung. Nach dem Tempern bei 300 °C ist die Bande dann fast verschwunden, was die Annahme zulässt, dass noch ein kleiner Rückstand des Porenbildners übrig ist. Im Gegensatz zu den Polycarbonaten gehört bei den Polytriazenestern die Carbonylgruppe aber nicht der labilen Einheit in der Polymerstruktur an; die labile Triazengruppe ist nicht IR- sondern Raman-aktiv. Raman-spektroskopisch konnten bei den getemperten Blends mit den Polytriazenestern keine N=N-Banden nachgewiesen werden, allerdings lagen die Schichtdicken der Blends knapp unter der Nachweisgrenze des Spektrometers. Eine Wiederholung der Messungen an dickeren Schichten war nicht möglich, da die Oberflächen der Filme bereits sehr rau waren und dickere Schichten nicht mehr ohne Fehlstellen erhalten werden konnten.

Die hochverzweigten Polycarbonate zeigen gegenüber den hochverzweigten Polytriazenestern wie erwartet ebenso wie in Substanz auch eingebettet in die Blends ein wesentlich besseres thermisches Abbauverhalten. Der rückstandsfreie Abbau aller Polycarbonate, auch der TBDPS-substituierten, schon bei 200 °C macht diese Polymere zu den vielversprechenderen Porenbildnern über die Thermolyse.

### 4.5.2 Photochemischer Abbau

Zur Überprüfung des photochemischen Abbauverhaltens der Polytriazenester eingebettet in dünne Schichten wurde ein Blend von 10 % **PT 3**, dem bezüglich der Photolyse reaktivsten Polytriazenester, in **PPH 2h** hergestellt. Dieser etwa 1  $\mu\text{m}$  dicke mittels Spincoating (20%ige Lösung in Toluol, 2400 U/min, 60 s) hergestellte Film wurde zunächst zweimal hintereinander je 60 Minuten mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 292 nm, entsprechend dem Absorptionsmaximum von PT 3 (vgl. Kap. 4.3.4), bestrahlt. Anschließend wurde die Bestrahlung 60 Minuten mit Licht der Wellenlänge 297 nm fortgesetzt, da die verwendete Quecksilber-Xenon-Lampe bei dieser Wellenlänge mit einer wesentlich höheren Intensität strahlt. Zum Schluss wurde der Film noch weitere 60 Minuten mit polychromatischem Licht bestrahlt. Nach jeder Bestrahlung wurde ein IR-Spektrum des Blends aufgenommen, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.39 zusammengefasst.



**Abb. 4.39:** IR-Spektren von einem Blend aus **PPH 2h** und **PT 3** vor und nach den je 60 Minuten dauernden Bestrahlungen (a) und die dazugehörigen Differenzspektren, bei denen jeweils das Spektrum der unbestrahlten Probe (schwarz) abgezogen wurde (b).

Deutlich ist zu erkennen, dass der Effekt der Bestrahlung jedes Mal der gleiche ist; es verändern sich immer die gleichen Banden, Unterschiede liegen lediglich in der Intensität der Änderungen. Je intensiver der Film bestrahlt wurde, desto ausgeprägter vergrößern sich die Banden um  $1730\text{ cm}^{-1}$  und um  $1220\text{ cm}^{-1}$  pro Zeiteinheit. Bei einer Zersetzung des Porenbildners wird eigentlich eine Abnahme der Carbonyl-Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Hier jedoch erhöht sich die Intensität der Bande deutlich, ebenso wie die Bande der Valenzschwingung der C-O-Einfachbindung, was auf die vermehrte Bildung von Estern und Carbonsäuren durch die Bestrahlung hindeutet. Die Vermutung liegt nahe, dass die

Triazengruppen durch die Bestrahlung gespalten werden und die dabei entstehenden Radikale an Luft dann zusätzlich zu den bereits in den Fragmenten enthaltenen Estergruppen niedermolekulare Carbonylverbindungen ausbilden. Im Gegensatz zu Filmen aus dem reinen Polytriazenester **PT 3** (vgl. Kap. 4.3.4) ist bei dem Gemisch mit einem Matrixpolymer eine photochemische Zersetzung zu beobachten. Allerdings wird diese von einer Photooxidation begleitet und führt nicht zu flüchtigen Abbauprodukten, wie bisher angenommen wurde,<sup>[136]</sup> sondern zu oxidierten Fragmenten, die in der Matrix zurückbleiben und so eine Porenbildung verhindern.

## 4.6 Verifizierung der Porenbildung

### 4.6.1 Ellipsometrie-Messungen

Mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen an dünnen Schichten konnten Informationen über die Zusammensetzung von Zweikomponentensystemen und somit auch über das Vorhandensein von Poren erhalten werden. Dazu wurden dünne Filme des Matrixpolymers **PPH 2h** und des Porenbildners **PC 5** sowie entsprechender Gemische mit einem Anteil des Porenbildners von 10 % mittels Spincoating (3000 U/min, 60 s) aus 5%igen Lösungen in Toluol hergestellt. Die Schichtdicken und Brechungsindizes der Filme wurden jeweils vor und nach dem dreistündigen Tempern bestimmt. Während Abnahmen in der Schichtdicke dabei direkt festgestellt werden konnten, waren Veränderungen in der Zusammensetzung der Blends indirekt über die Änderung der Brechungsindizes vor und nach dem Tempern zu beobachten. Die Anteile der einzelnen Komponenten in den Blends wurden mit Hilfe des Bruggemann EMA-Modells<sup>[147]</sup> und den Brechungsindizes der beiden Polymere im Gemisch berechnet. Dabei wurde ein Depolarisationfaktor von 0,3333 verwendet, da für den in der Matrix fein verteilten Porenbildner sowie für die späteren Poren eine sphärische Struktur erwartet wird. Ein Depolarisationsfaktor von 0 entspräche einer stäbchenförmigen und ein Wert von 1 einer laminaren Struktur. Außerdem wurde davon ausgegangen, dass die Schichtdicke bei der Bildung von mit Luft gefüllten Poren konstant bleibt.

Zunächst wurde die Porenbildung durch Tempern bei 200 °C im Vakuum untersucht. Die Ergebnisse aus den Ellipsometrie-Messungen sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

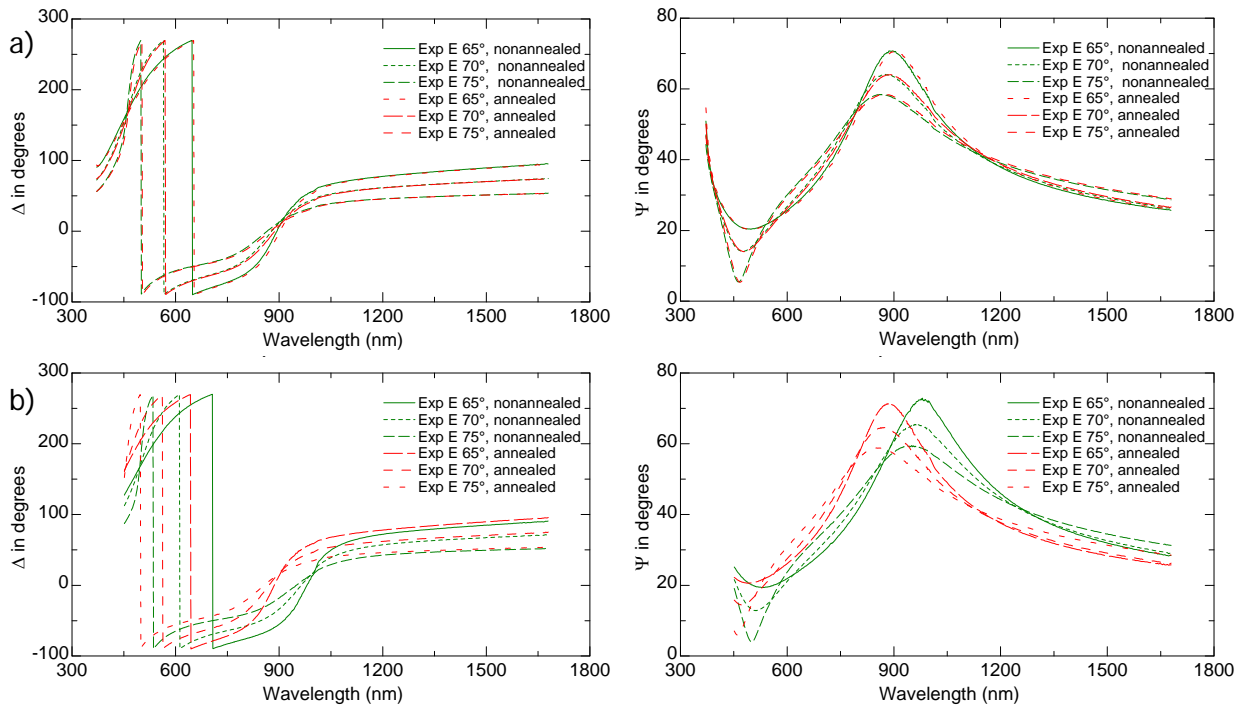
**Tab. 4.11:** Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Ellipsometrie-Messungen an Blends aus **PPH 2h** und **PC 5**. Der Abbau des Porenbildners erfolgte im Vakuum.

Substanz	Schichtdicke [nm]	Brechungsindex	Schichtdicken- abnahme	berechneter Anteil an Porenbildner <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h</b>	155,3	1,691	-	-
<b>PC 5</b>	171,0	1,522	-	-
<b>PPH 2h + PC 5</b>	175,6	1,672	-	11,5 %
Nach Tempern bei 200 °C:				bzw. an Poren <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h</b>	159,1	1,690	-	-
<b>PPH 2h + PC 5</b>	155,5	1,687	11,4 %	0 %

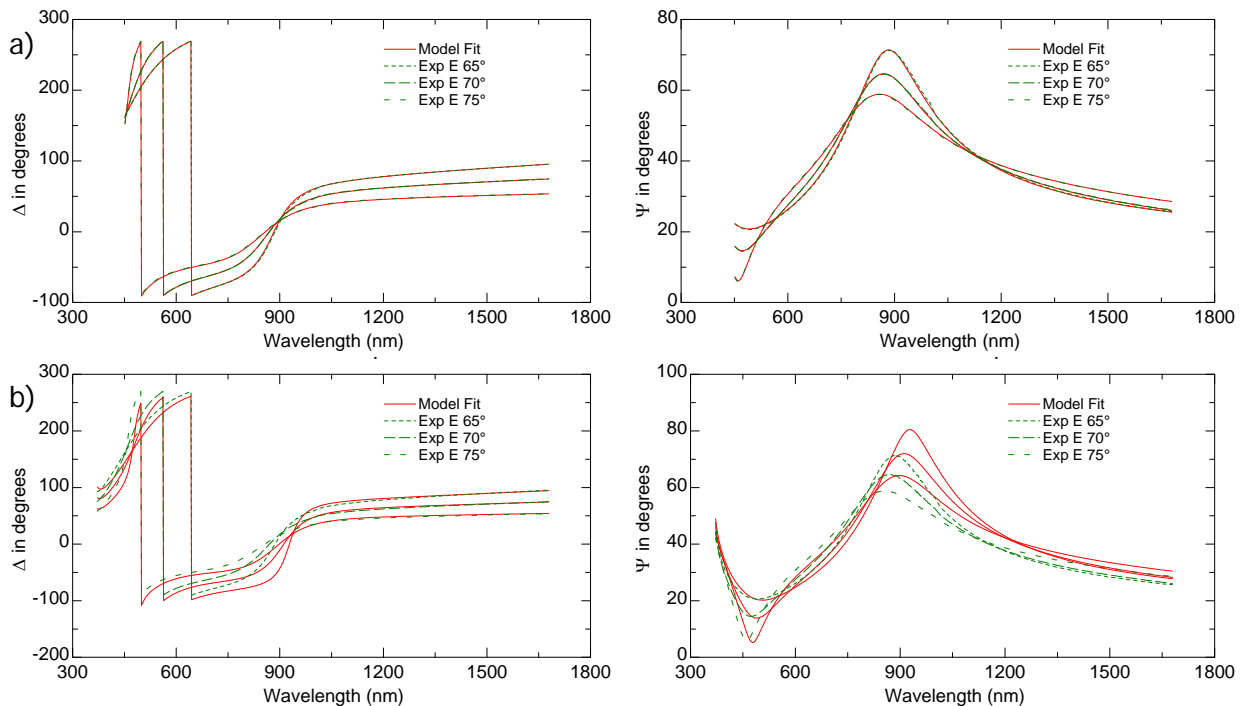
<sup>a)</sup> Berechnet durch Fit mit Bruggemann EMA-Modell nach den Volumenanteilen (%) des Porenbildners in der Matrix (nominell 10 % laut Herstellung über Mischung der Einzellösungen) mit konstanter Schichtdicke und einem Depolarisationsfaktor von 0,3333.

Der Brechungsindex des Blends aus **PPH 2h** und **PC 5** liegt vor dem Tempern zwischen den Werten für die einzelnen Polymere und es wurde ein Anteil von **PC 5** im Gemisch von 11,5 % berechnet; dies stimmt recht gut mit den eingesetzten 10 % überein. Nach dem Tempern bei 200 °C im Vakuum ist bei dem reinen Matrixpolymer **PPH 2h** keine Veränderung in Schichtdicke oder Brechungsindex aufgetreten, bei dem Gemisch mit dem Porenbildner ist dagegen eine deutliche Abnahme der Schichtdicke und ein Anstieg des Brechungsindex zu beobachten. Die Veränderung nach dem Tempern im Gegensatz zu der reinen Matrixschicht kann man deutlich an den abweichenden Werten für die Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  in Abbildung 4.40 erkennen. Ein Fit mit dem Bruggemann EMA-Modell war bei den Werten für den Blend nach dem Tempern nicht mehr möglich und die Schichtdicke hat um 11,4 % abgenommen, was dem Anteil des Porenbildners entspricht. Der Brechungsindex des Blends hat sich nach dem Tempern erhöht und erreicht fast den Wert des Matrixpolymers, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich das Polycarbonat **PC 5** zwar vollständig zersetzt hat, die Schicht aber kollabiert ist und keine Poren vorhanden sind.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Daten für die Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine poröse Schicht mit dem Bruggemann EMA-Modell berechnet. Dabei wurde von einem Anteil an Poren von 11 % mit einem Brechungsindex von 1 für Luft ausgegangen. Für die Matrix wurde der nach dem Tempern bestimmte Brechungsindex von 1,690 verwendet. Die berechneten Werte für die poröse Schicht sind in Abbildung 4.41(b) dargestellt; deutlich ist die Abweichung von den experimentell ermittelten Daten zu erkennen. Abbildung 4.41(a) zeigt, dass ein Fit für eine Schicht ohne Poren dagegen sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt.



**Abb. 4.40:** Experimentelle Werte für die Winkel  $\Delta$  (links) und  $\Psi$  (rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen Film aus **PPH 2h** (a) und einen Film aus **PPH 2h** und **PC 5** (b) jeweils vor (grün) und nach (rot) dem Tempern bei 200 °C im Vakuum.



**Abb. 4.41:** Experimentelle Werte für die Winkel  $\Delta$  (links) und  $\Psi$  (rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (grün) und berechnete Modelle für Schichten ohne (a) und mit (b) Poren (rot) für einen Film aus **PPH 2h** und **PC 5** nach dem Tempern bei 200 °C im Vakuum.

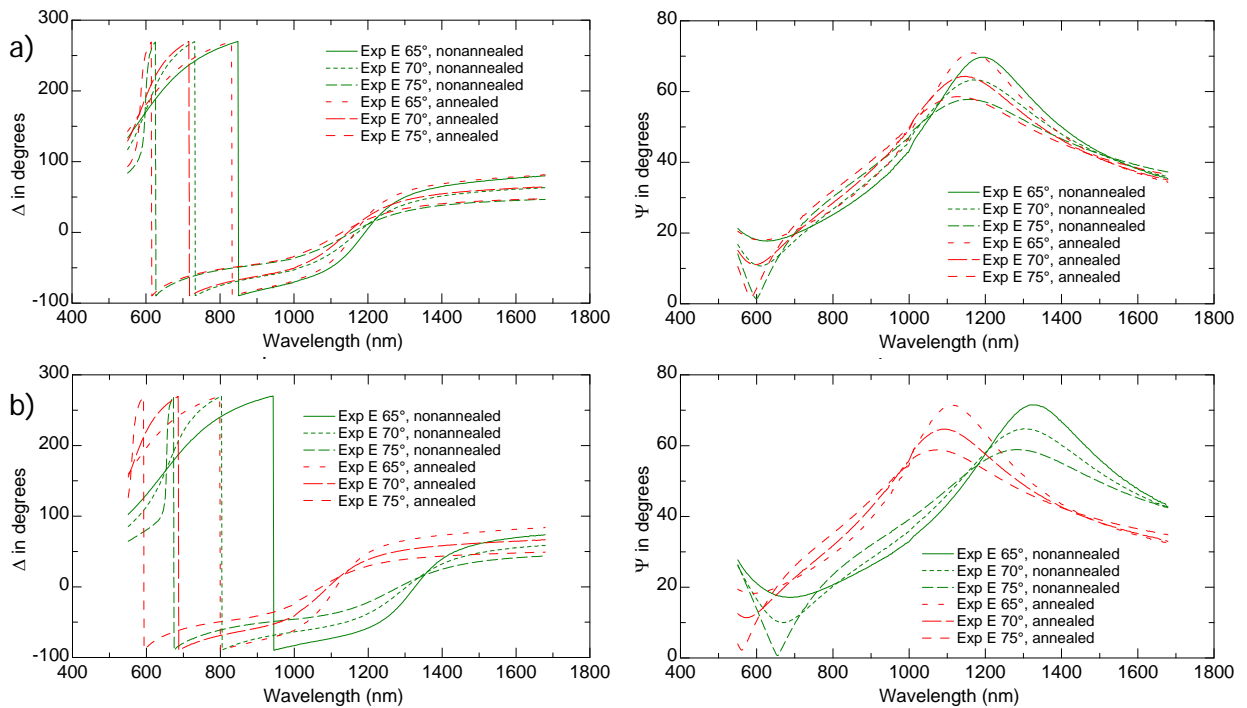
Da die Polyphenylenmatrix trotz nicht feststellbarem Glasübergang unter 360 °C anscheinend bei der Zersetzung des Porenbildners nicht formstabil bleibt, wurde ein neuer Blend aus **PPH 2h** und **PC 5** und zusätzlich 5 wt% A<sub>2</sub>-Monomer **1** als Vernetzer für die Matrix hergestellt. Damit der Vernetzter überhaupt eine Diels-Alder-Reaktion mit dem Polyphenylen **PPH 2h** im Film eingehen konnte, wurde die Thermolyse des Porenbildners bei 300 °C im Vakuum durchgeführt. Die Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

**Tab. 4.12:** Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Ellipsometrie-Messungen an Blends aus **PPH 2h**, **PC 5** und A<sub>2</sub>-Monomer **1** als Vernetzer. Der Abbau des Porenbildners erfolgte im Vakuum.

Substanz	Schichtdicke [nm]	Brechungsindex	Schichtdicken- abnahme	berechneter Anteil an Porenbildner <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h + 1</b>	212,5	1,691	-	-
<b>PC 5</b>	171,0	1,522	-	-
<b>PPH 2h + PC 5 + 1</b>	233,5	1,668	-	11,9 %
Nach Tempern bei 300 °C:				bzw. an Poren <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h + 1</b>	209,7	1,677	1,3 %	-
<b>PPH 2h + PC 5 + 1</b>	196,9	1,677	15,7 %	0 %

<sup>a)</sup> Berechnet durch Fit mit Bruggemann EMA-Modell nach den Volumenanteilen (%) des Porenbildners in der Matrix (nominell 10 % laut Herstellung über Mischung der Einzellösungen) mit konstanter Schichtdicke und einem Depolarisationsfaktor von 0,3333.

Der berechnete Anteil des Porenbildners in der Matrix vor dem Tempern stimmt mit 11,9 % wieder recht gut mit der eingesetzten Menge überein. Nach dem Tempern bei 300 °C ist auch bei dem reinen Matrixpolymer eine Veränderung aufgetreten, wie deutlich an der Verschiebung der Werte für die Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  (Abb. 4.42) und der um 1,3 % geringeren Schichtdicke zu erkennen ist. Bei dem Blend hat die Schichtdicke sogar um 15,7 % abgenommen, was den Anteil des Porenbildners deutlich übersteigt. Ein Fit mit dem Bruggemann EMA-Modell war auch hier nicht möglich, und der Brechungsindex erreicht wieder den Wert des Matrixpolymers, so dass erneut von einer kollabierten Schicht ohne Poren ausgegangen werden kann. Die Verwendung des A<sub>2</sub>-Monomers als Vernetzer zeigte keine Verbesserung; durch die höhere Temperatur von 300 °C tritt dagegen auch bei der Polyphenylenmatrix in einem geringen Maß ein Abbau auf. Es müsste ein Vernetzer eingesetzt werden, der bereits bei niedrigen Temperaturen – bevor die Thermolyse des Porenbildners beginnt – mit der Matrix reagiert.



**Abb. 4.42:** Experimentelle Werte für die Winkel  $\Delta$  (links) und  $\Psi$  (rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen Film aus **PPH 2h** und A<sub>2</sub>-Monomer **1** (a) und einen Film aus **PPH 2h**, **PC 5** und A<sub>2</sub>-Monomer **1** (b) jeweils vor (grün) und nach (rot) dem Tempern bei 300 °C im Vakuum.

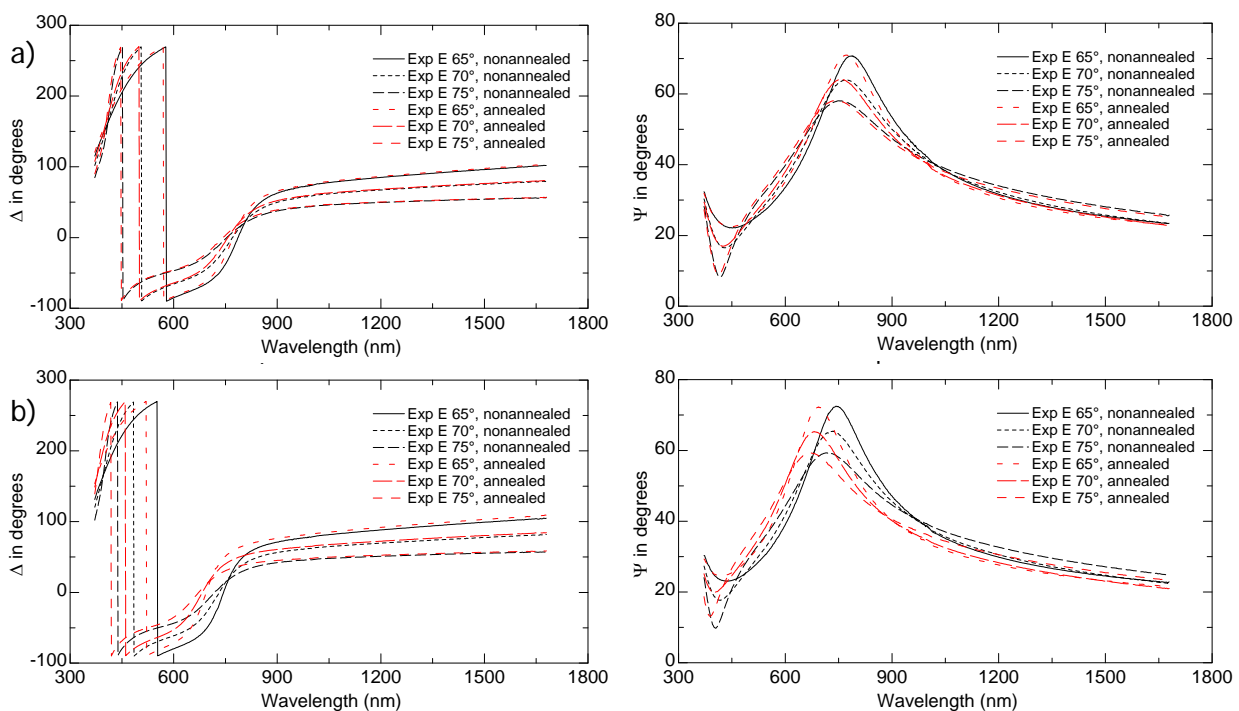
Ein weiterer Blend aus **PPH 2h** und **PC 5** wurde hergestellt und bei 200 °C im Argonstrom getempert, um auszuschließen, dass ein Niederdrücken möglicher entstandener Poren beim Belüften nach dem Tempern im Vakuum der Grund für die kollabierten Schichten ist. Tabelle 4.13 zeigt die Zusammenfassung der Daten aus den Ellipsometrie-Messungen.

Für den Anteil des Porenbildners in dem ungetemperten Blend wurden bei diesem Film nur 5,8 % berechnet. Diese Abweichung ist möglicherweise auf Ungenauigkeiten bei der Präparation der Lösungen zum Spincoating zurückzuführen. Nach dem Tempern tritt dann aber ein Verlust in der Schichtdicke von 7,9 % auf, was auf Rechenungenauigkeiten oder einen geringfügigen Abbau der Matrix neben dem Porenbildner hindeuten kann. Ein ganz leichter Abbau der Matrix wird durch die minimalen Änderungen der Werte für die Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  (Abb. 4.43) bestätigt, allerdings tritt keine Schichtdickenabnahme bei dem reinen Matrixpolymer auf. Der Fit mit dem Bruggemann EMA-Modell schlug auch hier fehl und es wurden wieder kollabierte Schichten ohne erkennbare Poren erhalten.

**Tab. 4.13:** Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Ellipsometrie-Messungen an Blends aus **PPH 2h** und **PC 5**. Der Abbau des Porenbildners erfolgte im Argonstrom.

Substanz	Schichtdicke [nm]	Brechungsindex	Schichtdicken- abnahme	berechneter Anteil an Porenbildner <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h</b>	132,5	1,697	-	-
<b>PC 5</b>	171,0	1,522	-	-
<b>PPH 2h + PC 5</b>	130,5	1,686	-	5,8 %
Nach Tempern bei 200 °C:				bzw. an Poren <sup>a)</sup>
<b>PPH 2h</b>	133,6	1,694	-	-
<b>PPH 2h + PC 5</b>	120,2	1,691	7,9 %	0 %

<sup>a)</sup> Berechnet durch Fit mit Bruggemann EMA-Modell nach den Volumenanteilen (%) des Porenbildners in der Matrix (nominell 10 % laut Herstellung über Mischung der Einzellösungen) mit konstanter Schichtdicke und einem Depolarisationsfaktor von 0,3333.



**Abb. 4.43:** Experimentelle Werte für die Winkel  $\Delta$  (links) und  $\Psi$  (rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen Film aus **PPH 2h** (a) und einen Film aus **PPH 2h** und **PC 5** (b) jeweils vor (schwarz) und nach (rot) dem Tempern bei 200 °C im Argonstrom.

Die Schichtdickenabnahme der Blends aus **PPH 2h** und **PC 5** wurde mittels AFM überprüft und konnte bestätigt werden. Dabei ergaben sich Verluste von 12,2 % nach dem Tempern bei 200 °C im Vakuum, von 15,3 % nach dem Tempern bei 300 °C im Vakuum und von

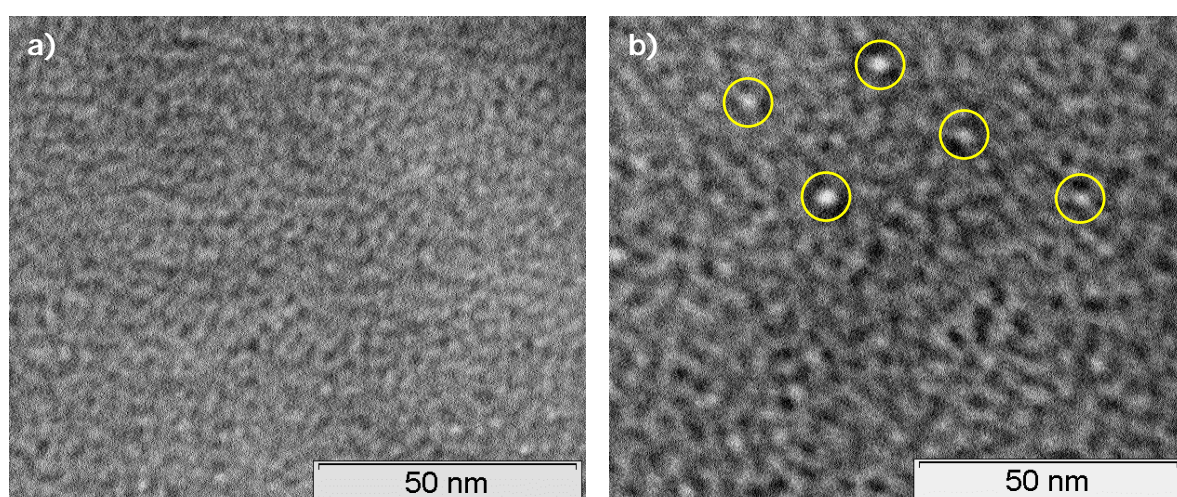


5,8 % nach dem Tempern bei 200 °C im Argonstrom. Bei den reinen Matrixpolymerschichten wurde keine Abnahme der Schichtdicke festgestellt.

#### 4.6.2 Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)

Aufgrund der hohen Sprödigkeit und sehr guten Substrathaftung der Polymerfilme gestaltete sich die Präparation der Proben für das TEM schwierig. Es war nicht möglich, die Filme unbeschadet von den Silizium- oder Glaträgern abzulösen oder abzuschwemmen und auch Dünnschnitte konnten nicht angefertigt werden. Letztendlich wurden dünne Polymerfilme auf einer Wasseroberfläche erzeugt und von dort mit einem Kohlelochfilmnetzchen abgenommen.

Abbildung 4.44 zeigt die TEM-Aufnahmen des reinen AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2h** und eines Gemisches aus **PPH 2h** mit einem Anteil von 10 % an dem TBDPS-substituierten Polycarbonat **PC 5** nach dreistündigem Tempern im Argonstrom bei 200 °C. Die TEM-Bilder zeigen, dass sowohl der Film der reinen Matrix als auch der des getemperten Gemisches regelmäßig von kompakten und weniger dichten Domänen geprägt ist. In der Aufnahme des unter Argon getemperten Gemisches sind einzelne ganz helle Stellen zu erkennen (Abb. 4.44(b), gelb hervorgehoben), diese können als Poren mit einer Größe von etwa 3 nm angesehen werden. Allerdings wären es dann viel weniger Poren, als aus dem Anteil von 10% an **PC 5** hätten entstehen können.

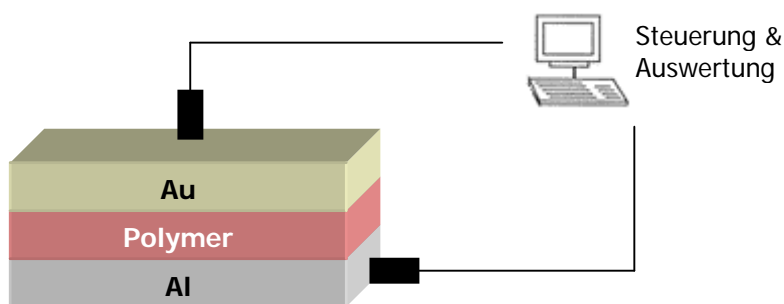


**Abb. 4.44:** TEM-Aufnahmen eines Films des AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2h** (a) und eines Films aus **PPH 2h** und **PC 5** nach dem Tempern bei 200 °C im Argonstrom (b).

Die TEM-Aufnahmen deuten also darauf hin, dass zwar einige wenige Poren entstanden sind, der Hauptteil der Matrix aufgrund zu geringer Formstabilität aber dennoch kollabiert ist. Diese Annahme stimmt mit den Ergebnissen der Ellipsometrie-Messungen (vgl. Kap. 4.6.1) überein. Auch von ungetemperten Filmen aus **PPH 2h** und **PC 5** sowie für 3 Stunden im Vakuum getemperten Filmen wurden TEM-Bilder aufgenommen. Die Aufnahmen entsprechen der des reinen Matrixpolymers (Abb. 4.44(a)). Das lässt die Folgerung zu, dass der Abbau des Porenbildners im Vakuum doch ein Niederdrücken eventuell entstandener Poren beim Belüften zur Folge hat.

## 4.7 Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante am INSA (Institut National des Sciences Appliquées) in Lyon wurden Filme der verschiedenen Polyphenylene sowie der Blends aus den Polyphenylenen mit den Porenbildnern von etwa 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke mittels Spincoating direkt auf Aluminiumsubstrate als Elektrode aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bzw. dem Tempern der Blends wurde die Gegenelektrode aus Gold auf die Polymerschichten aufgedampft. Dieser Metall-Isolator-Metall-Aufbau stellt einen Kondensator dar (Abb. 4.45).



**Abb. 4.45:** Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Über die Bestimmung der Kapazität des Kondensators kann die relative Dielektrizitätskonstante unter Berücksichtigung der Dicke der Isolatorschicht berechnet werden. Gleichung 4.1 gibt den Zusammenhang wieder:

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (4.1)$$

C = Kapazität des Kondensators

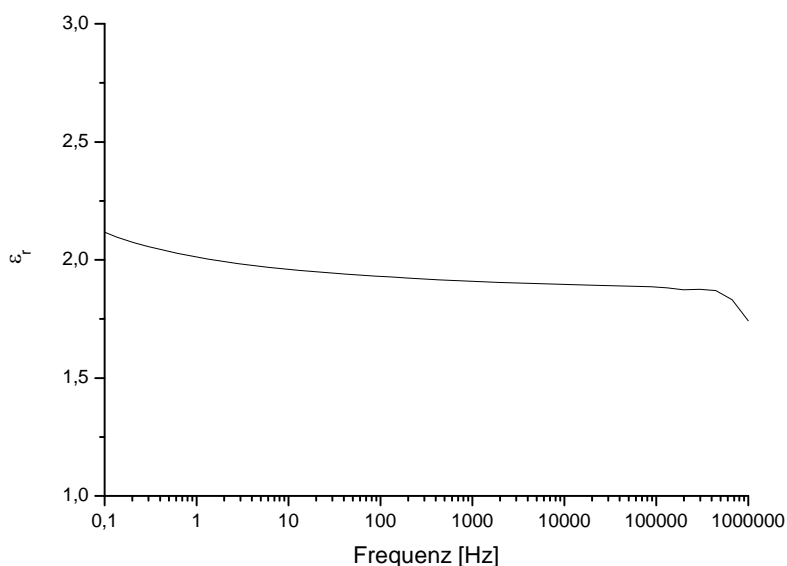
$\varepsilon_r$  = relative Dielektrizitätskonstante des Isolators

d = Schichtdicke des Isolators

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

A = Kondensatorfläche

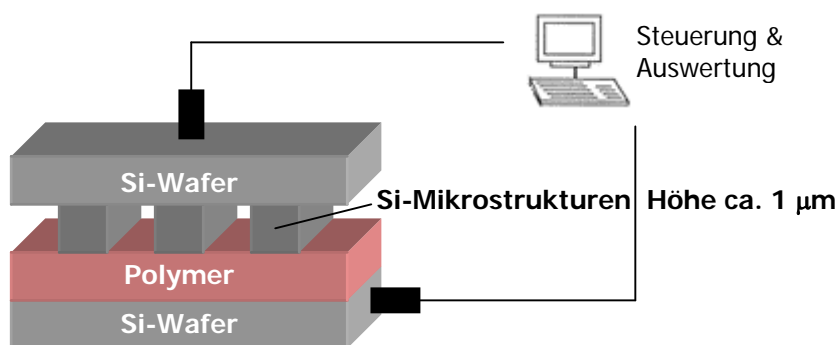
Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante für das Polyphenylen **PPH 2j** in Abhängigkeit von der Frequenz ist in Abbildung 4.46 dargestellt. Mit einem Wert von 2,1 bei niedrigen Frequenzen besitzt das Polymer auch ohne Poren bereits ein vielversprechendes Potenzial als Isolator.



**Abb. 4.46:** Berechnete Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  des Polyphenylens **PPH 2j** in einem Frequenzbereich von  $10^{-1}$  bis  $10^6$  Hz.

Aufgrund von Kurzschlüssen bei fast allen Proben der Polyphenylene und Blends konnte die Dielektrizitätskonstante lediglich für das Polyphenylen **PPH 2j** bestimmt werden. So war auch keine Überprüfung einer Entwicklung der Dielektrizitätskonstante hin zu niedrigeren Werten durch die Einmischung der Porenbildner in die Matrix möglich. Die Kurzschlüsse entstehen durch die Migration von Goldatomen aus der oberen Metallschicht in das Polymer. Dieses Problem kann durch die Verwendung eines alternativen Elektrodenmaterials umgangen werden.

Weitere Messungen zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit einem anderen Schichtaufbau wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kremer an der Universität Leipzig durchgeführt. Dazu wurden ultraleitfähige Silizium-Wafer mit Filmen der verschiedenen Polyphenylene mittels Spincoating beschichtet. Die Gegenelektrode – ebenfalls ein ultraleitfähiger Silizium-Wafer – wurde nicht direkt auf die Polymerschicht aufgebracht; es wurden zwischen Polymerfilm und Elektrode noch Silizium-Mikrostrukturen mit einer Höhe von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  als Abstandshalter eingefügt. Dadurch konnte mit sehr geringen Schichtdicken der Polymere von etwa  $150\text{ nm}$  gearbeitet werden, wodurch glattere und homogenere Oberflächen gewährleistet wurden. Der verwendete Schichtaufbau ist in Abbildung 4.47 skizziert.



**Abb. 4.47:** Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit Silizium-Mikrostrukturen.

Die durchgeführten Messungen wiesen dann allerdings auf leitfähige Substanzen hin. Diese Ergebnisse sind wahrscheinlich auf im Polymerfilm verbliebene Lösungsmittelreste vom Spincoating zurückzuführen. Lösungsmittel lassen sich in der Regel nur dann vollständig aus einem Polymerfilm entfernen, wenn dieser eine Zeit lang bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur getempert wurde. Da bei den hochverzweigten Polyphenylenen kein Glasübergang unter  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgestellt wurde, war dies für die vermessenen Filme nicht möglich. Die Leitfähigkeit der Lösungsmittelreste ändert den Wert für die Dielektrizitätskonstante vor allem bei sehr dünnen Filmen in einem nicht vernachlässigbaren Ausmaß. Daher konnten keine zuverlässigen Werte für die Dielektrizitätskonstante erhalten werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung neuer hochverzweigter Polyphenylene zur Verwendung als Matrixmaterialien in nanoporösen Isolatorsystemen mit niedriger Dielektrizitätskonstante. Daneben wurden bereits beschriebene<sup>[135, 136]</sup> thermolabile hochverzweigte Polycarbonate und Polytriazenester als Porenbildner synthetisiert und mit neuen Endgruppen modifiziert. Ein weiteres Ziel war die Charakterisierung und Untersuchung von in Form von dünnen Schichten hergestellten Blends aus den hochverzweigten Polyphenylenen mit den verschiedenen Porenbildnern im Hinblick auf die potentielle Anwendung der Materialien als Isolatoren in der Mikroelektronik.

Die Synthese von hochverzweigten Polyphenylenen über die Diels-Alder-Cycloaddition von vollständig phenylierten Cyclopentadienonen mit vollständig phenylierten Alkinen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde sowohl von  $A_2$ - und  $B_3$ -Monomeren als auch von  $AB_2$ -Monomeren ausgegangen. Ebenso wurden Polymere mit mehr linearen Einheiten im Polymerrückgrat – und dadurch auch niedrigeren Molekulargewichten – durch die Polymerisation von  $AB_2$ -Monomeren mit  $AB$ -Monomeren erhalten. Alle synthetisierten Polyphenylene zeigen hervorragende chemische Eigenschaften wie eine hohe thermische Stabilität und eine gute Löslichkeit in typischen organischen Lösungsmitteln. Diese Eigenschaften sind neben der niedrigen Dielektrizitätskonstante eine wichtige Voraussetzung für die mögliche Anwendung der Polymere in der Mikroelektronik.

Durch die große strukturelle Einheitlichkeit der verschiedenen synthetisierten Polyphenylene, insbesondere die Ähnlichkeit deren terminaler, linearer und dendritischer Einheiten, stellte die strukturelle Charakterisierung der Polymere mittels NMR-Spektroskopie eine Herausforderung dar. Dennoch konnten im Fall der  $A_2+B_3$ -Polyphenylene Signale unterschieden werden, die eindeutig den verschiedenen strukturellen Einheiten zuzuordnen sind, so dass Informationen über die Verzweigung der Polymere erhalten werden konnten. Verglichen mit den  $AB_2$ -Polyphenylenen, bei denen von einer statistischen Polymerisation ausgegangen werden kann, weisen die  $A_2+B_3$ -Polyphenylene niedrigere Molekulargewichte und eine bedeutend geringere Anzahl an dendritischen Einheiten im Polymerrückgrat auf, was auf die verminderte Reaktivität der dritten B-Gruppe des  $B_3$ -Monomers 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol zurückzuführen ist. Der Vorteil dieses Verhaltens liegt in der Unterdrückung der sonst meist problematischen Vernetzung in diesem  $A_2+B_3$ -System.

Der  $A_2+B_3$ - und der  $AB_2+AB$ -Ansatz sind zwei exzellente Alternativen zur Darstellung von verzweigten, löslichen und thermisch sehr stabilen Polyphenylenen mit etwas niedrigeren

Molekulargewichten gegenüber den höher verzweigten AB<sub>2</sub>-Polyphenylenen. Die A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylene bieten dabei den zusätzlichen Vorteil der Endgruppenkontrolle. Hinsichtlich der Mischbarkeit mit den Porenbildnern konnten aufgrund der höheren Verzweigung bessere Ergebnisse mit den AB<sub>2</sub>-Polyphenylenen erreicht werden.

Die als Porenbildner synthetisierten thermolabilen hochverzweigten Polycarbonate und Polytriazenester wurden mit verschiedenen Endgruppen modifiziert. Dabei wurden mit der *tert*-Butyldiphenylsilyl-Gruppe die besten Ergebnisse bezüglich der Mischbarkeit mit der Polyphenylenmatrix erhalten, da die Struktur der TBDPS-Gruppe die größte chemische Ähnlichkeit mit den vielen Phenylringen der Matrixpolymere aufweist. Die beste Mischbarkeit mit der Matrix zeigt der meta-substituierte TBDPS-modifizierte Polytriazenester **PT 3**. Betrachtet man den thermischen Abbau der Porenbildner, zeigen dagegen die Polycarbonate das bessere Verhalten. Die Modifizierung der Polymere, besonders mit der TBDPS-Gruppe, verschlechtert zwar das Abbauverhalten, dennoch ist in Substanz nach 120 Minuten bei einer Zersetzungstemperatur von 200 °C ein Massenverlust von 70 % beim vollständig TBDPS-substituierten Polycarbonat **PC 5** zu beobachten, und eingebettet in die Matrix in einem dünnen Film erfolgt der Abbau sogar vollständig. Dagegen sind die TBDPS-substituierten Polytriazenester **PT 2** und **PT 3** nach 120 Minuten bei 200 °C nur zu rund 35 % abgebaut und selbst beim flüchtigeren TBDMS-substituierten Polytriazenester **PT 1** liegt der Massenverlust nur bei 60 %. Die hochverzweigten Polytriazenester können auch photolytisch abgebaut werden, allerdings zeigten IR-Spektren von bestrahlten Blends, dass die Spaltprodukte nicht flüchtig sind und im Matrixfilm verbleiben.

Blends in Form dünner Schichten konnten erfolgreich mittels Spincoating hergestellt werden. Gleichmäßige Filme mit Schichtdicken zwischen 150 nm und 2900 nm wurden dabei aus 5 bis 30%igen Lösungen in Toluol erhalten. Als Matrixmaterial wurden vornehmlich die höher verzweigten AB<sub>2</sub>-Polyphenylene verwendet, da ihre Mischbarkeit mit den Porenbildnern gegenüber den weniger verzweigten A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylenen besser ist. Die verschiedenen Porenbildner in den Blends konnten alle thermisch vollständig abgebaut werden; die hochverzweigten Polycarbonate benötigten dabei eine Temperatur von 200 °C, wohingegen die hochverzweigten Polytriazenester erst bei 300 °C rückstandslos abgebaut wurden.

Zur Überprüfung der Porenbildung wurden Ellipsometrie-Messungen an ungetemperten und bei 200 °C getemperten Blends aus dem AB<sub>2</sub>-Polyphenylen **PPH 2h** und dem vollständig TBDPS-substituierten Polycarbonat **PC 5** durchgeführt. Dadurch konnte der vollständige Abbau des Polycarbonats bestätigt werden, allerdings konnte keine Bildung von Poren beobachtet werden; die Daten deuten eher auf eine kollabierte Matrix ohne Poren hin.

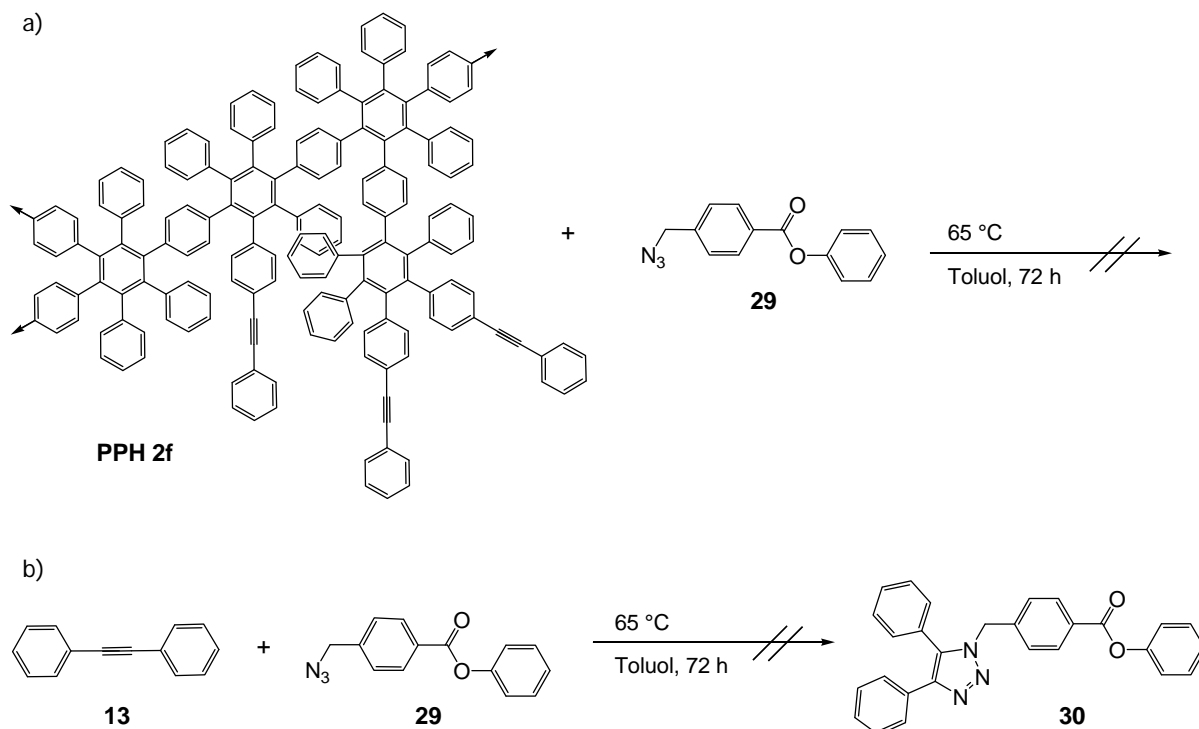
TEM-Aufnahmen lassen zumindest im Fall von den im Argonstrom getemperten Blends aus **PPH 2h** und **PC 5** auf die Bildung von einigen etwa 3 nm großen Poren schließen, aber es sind viel zu wenige, so dass auch die TEM-Bilder auf die fehlende Formstabilität der Polyphenylene beim thermischen Abbau der Porenbildner hinweisen. Die AB<sub>2</sub>-Polyphenylene weisen mit einem Wert um 2 eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante auf. Eine mögliche Entwicklung der Dielektrizitätskonstante hin zu noch niedrigeren Werten durch die Einmischung der Porenbildner in die Matrix konnte aufgrund von technischen Problemen nicht überprüft werden.

Für die Verwendung als nanoporöse Isolatoren in mikroelektronischen Schichtverbunden besitzen die hochverzweigten Polyphenylene bereits einige der zu erfüllenden Eigenschaften: Sie sind thermisch und chemisch sehr stabil, zeigen gute Löslichkeiten und können zu homogenen Filmen verarbeitet werden. Zudem können sie einfach über eine Eintopfsynthese dargestellt werden.

Ein Problem stellt allerdings die fehlende Formstabilität der Polyphenylenmatrix während des thermischen Abbaus der Porenbildner dar. Da bis zu Temperaturen von 360 °C kein Glasübergang festgestellt werden konnte, sollte eigentlich eine hohe Steifigkeit der Polymerstrukturen zu erwarten sein; anscheinend ist diese aber noch nicht ausreichend. Zur Erhöhung der Formstabilität, und um somit dem Kollabieren der Polyphenylenmatrix entgegenzuwirken, müsste ein geeigneter Vernetzer für die hochverzweigten Polyphenylene gefunden werden. Das A<sub>2</sub>-Monomer 3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) könnte aufgrund seiner Struktur zum Vernetzen der verbliebenen B-Gruppen verwendet werden, was in Lösung auch möglich ist. Allerdings benötigt die Diels-Alder-Reaktion der phenylierten Cyclopentadienone mit den phenylierten Alkinen zu hohe Temperaturen, so dass der Porenbildner immer schon abgebaut ist, bevor die Matrix überhaupt vernetzen kann. Dies wurde bereits durch Ellipsometrie-Messungen an entsprechenden Filmen bestätigt. Es müsste ein Vernetzer, der bei niedrigen Temperaturen – vor der Thermolyse des Porenbildners – mit der Matrix reagiert, eingesetzt werden.

Eine Möglichkeit wäre die Vernetzung der verbliebenen unreaktierten Alkin-Gruppen in den Polymerstrukturen mit entsprechenden Verbindungen, die mehrere Azide enthalten, über eine 1,3-dipolare Cycloaddition nach Huisgen.<sup>[120]</sup> Durch die sterisch anspruchsvollen Phenylringe, die direkt an die Alkin-Gruppen angebunden sind, findet bei den hochverzweigten Polyphenylenen jedoch keine 1,3-dipolare Cycloaddition statt, wie Versuche, das AB<sub>2</sub>-Polyphenylen **PPH 2f** über diese Reaktion mit 4-(Azidomethyl)-benzoesäurephenylester (**29**) zu modifizieren zeigen (Abb. 5.1(a)). Da der Nachweis der Modifizierung des Polymers mittels NMR oder IR schwierig war, wurde eine Modellreaktion

mit Diphenylethin (**13**) durchgeführt (Abb. 5.1(b)); auch hier fand keine Umsetzung statt, anstelle von Verbindung **30** wurde nur das Eduktgemisch zurückerhalten. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 65 °C auf 100 °C oder Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel konnte ebenfalls kein anderes Ergebnis erzielt werden.



**Abb. 5.1:** Modifizierung des hochverzweigten AB<sub>2</sub>-Polyphenylens **PPH 2f** mit 4-(Azidomethyl)-benzoesäurephenylester (**29**) (a) und Umsetzung von Diphenylethin (**13**) mit 4-(Azidomethyl)-benzoesäurephenylester (**29**) als Modellreaktion (b).

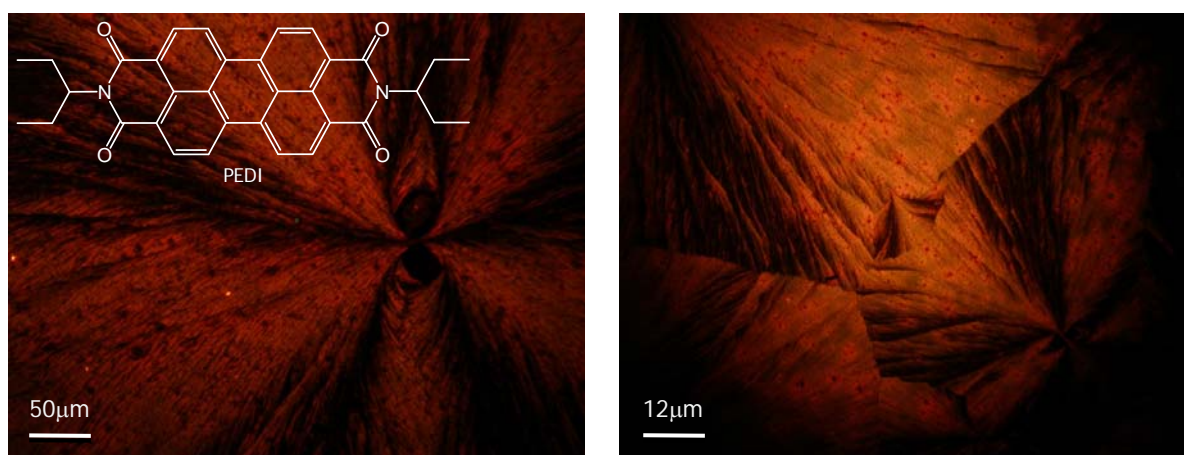
Es muss also eine andere Möglichkeit zur Vernetzung der hochverzweigten Polyphenylene gefunden werden, wobei neben der Durchführbarkeit der Reaktion bei relativ niedrigen Temperaturen auch der sterische Anspruch der Strukturen der Polymere berücksichtigt werden muss. Da die Alkylgruppen ziemlich gut abgeschirmt sind, kämen vielleicht Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen wie z. B. die Suzuki-Kupplung oder die Heck-Reaktion entsprechender Verbindungen mit den Phenylringen der Polymere in Frage. Allerdings müssten die Polyphenylene dazu zunächst halogeniert werden. Dies könnte polymeranalog geschehen, aber vielversprechender wäre wohl die Verwendung von bereits halogenierten Monomeren. Bei den A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub>-Polyphenylenen kann über die Wahl des Monomerverhältnisses die Natur der Endgruppen beeinflusst werden, so dass ein Polymer mit vielen Cyclopentadienongruppen synthetisiert werden könnte, welches dann über eine



Diels-Alder-Reaktion mit sterisch weniger anspruchsvollen Dienophilen bei niedrigen Temperaturen vernetzt werden könnte. Durch die Vernetzung der Polyphenylene mit geeigneten Materialien könnte dann wahrscheinlich auch die mechanische Stabilität der Filme verbessert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung des Kollabierens der Matrix könnte die Verwendung von niedermolekularen Additiven zur Stabilisierung der Polyphenylenmatrix sein. So wurden bereits einige mit Alkinen substituierte aromatische Verbindungen als Zusatz bei der Herstellung von porösen Polyarylenen verwendet.<sup>[148]</sup>

Neben der Verwendung der hochverzweigten Polyphenylene als nanoporöse Isolatoren in Mikrochips gibt es weitere potenzielle Anwendungen als Isolatoren in anderen elektronischen Bauteilen, z. B. in organischen Feldeffekttransistoren. Hierzu gab es bereits erste Vorversuche. Abbildung 5.2 zeigt Doppelschichten aus dem AB<sub>2</sub>-Polyphenylen **PPH 2i** und dem leitfähigen Material PEDl. Diese Schichten wurden aus einer gemeinsamen 1,5%igen Lösung der beiden Substanzen in Chloroform erhalten. Der Anteil des Polyphenylens betrug dabei etwa 83 %. Die Lösung wurde auf goldbeschichtete Glaträger aufgebracht und durch die langsame Verdampfung des Lösungsmittels findet eine Phasentrennung statt, so dass das niedermolekulare PEDl an der Oberfläche auskristallisiert. So kann in einem Schritt eine Doppelschicht aus Isolator und Leiter erhalten werden.



**Abb. 5.2:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen von Doppelschichten aus dem AB<sub>2</sub>-Polyphenylen **PPH 2i** mit dem an der Oberfläche auskristallisierten leitfähigen Material PEDl.

Die hochverzweigten Polyphenylene sind vielversprechende Materialien mit guten Löslichkeiten, hohen chemischen und thermischen Stabilitäten und guten isolierenden Eigenschaften. In zukünftigen Arbeiten wird es nötig sein, die Stabilität der Polymere bezüglich Formbeständigkeit und mechanischer Belastung mit Hilfe eines geeigneten Vernetzers zu verbessern.

## 6 Experimenteller Teil

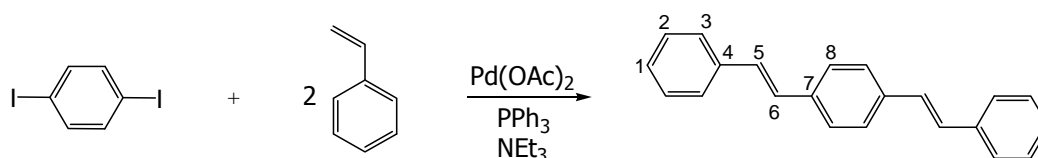
### 6.1 Verwendete Chemikalien

PC 6, ein mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid modifiziertes PC 2-Polymer, wurde von Dr. A. Scheel synthetisiert<sup>[135]</sup> und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. 1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen und 1-(3'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen wurden von Dr. M. Eigner synthetisiert<sup>[136]</sup> und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien wurden von Acros, Aldrich, Fluka oder Merck in der besten erhältlichen Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bei Arbeiten unter inerten Bedingungen wurden die verwendeten Lösungsmittel nach gängigen Methoden getrocknet<sup>[149]</sup> und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt, sofern sie nicht in trockener Form über Molekularsieb direkt von Fluka bezogen werden konnten. Zur säulenchromatographischen Reinigung wurde Silicagel (60, Partikelgröße 0,063-0,1 mm) von Merck und für die Dünnschichtchromatographien wurden mit Silicagel beschichtete Aluminiumplatten (Merck, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ( $\lambda=254$  nm).

### 6.2 Synthese hochverzweigter Polyphenylene

#### 6.2.1 Monomersynthese

##### 1,4-Bis(phenylethenyl)benzol (6)

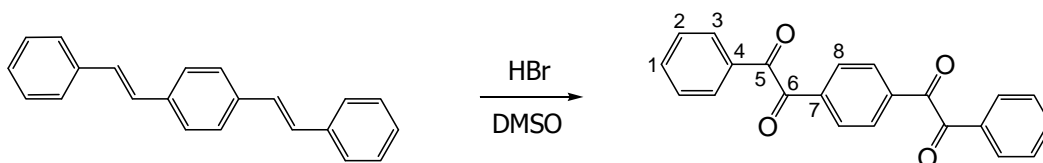


67,3 mg (0,3 mmol) Palladium(II)acetat, 157,4 mg (0,6 mmol) Triphenylphosphin und 20,8 mL (150 mmol) Triethylamin werden in 150 mL DMF gelöst. 9,9 g (30 mmol) 1,4-Diiodbenzol und 4 mL (34,8 mmol) Styrol werden hinzugegeben, das Reaktionsgemisch wird auf 70 °C erhitzt und weitere 4 mL Styrol werden langsam dazugetropft. Die Temperatur

wird auf 80 °C erhöht und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, getrocknet und ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet.

Ausbeute: 6,07 g (21,5 mmol); 71,7 %  
 Schmelzpunkt: 262 °C  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,53 (d,  $\text{H}_3$ ), 7,52 (s,  $\text{H}_8$ ), 7,37 (t,  $\text{H}_2$ ), 7,27 (t,  $\text{H}_1$ ), 7,14 (s,  $\text{H}_5$ ), 7,12 (s,  $\text{H}_6$ ) ppm.  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 137,4 ( $\text{C}_4$ ), 136,7 ( $\text{C}_7$ ), 128,7 ( $\text{C}_2$ ), 128,6 ( $\text{C}_5$ ), 128,3 ( $\text{C}_6$ ), 127,6 ( $\text{C}_1$ ), 126,9 ( $\text{C}_8$ ), 126,5 ( $\text{C}_3$ ) ppm.  
 FT-IR:  $\nu$  = 3079 (m), 3057 (m), 3028 (s), 2162 (w), 1953 (w), 1827 (w), 1595 (m), 1374 (m), 1512 (m), 1489 (m), 1448 (m), 1333 (w), 1073 (m), 1027 (w), 967 (s), 870 (m), 816 (s), 746 (s), 688 (s), 592 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1,4-Bis(phenylglyoxaloyl)benzol (**7**)

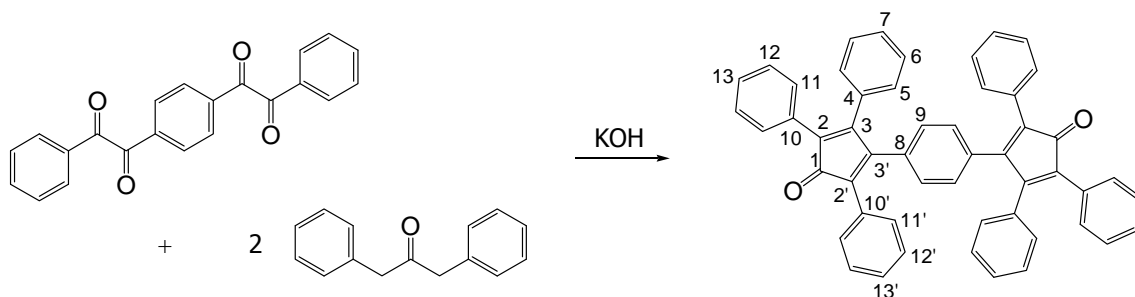


3,75 g (13,3 mmol) 1,4-Bis(phenylethenyl)benzol werden in 140 mL DMSO suspendiert. 14 mL Bromwasserstoff werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 300 mL Wasser verdünnt und dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 200 mL Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; DCM/n-Hexan 1:1).

Ausbeute: 1,32 g (4,7 mmol); 35,3 %  
 Schmelzpunkt: 124 °C  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,11 (s,  $\text{H}_8$ ), 7,97 (d,  $\text{H}_3$ ), 7,69 (t,  $\text{H}_1$ ), 7,54 (t,  $\text{H}_2$ ) ppm.  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 193,4 ( $\text{C}_5$ ), 193,3 ( $\text{C}_6$ ), 137,2 ( $\text{C}_7$ ), 135,2 ( $\text{C}_1$ ), 132,6 ( $\text{C}_4$ ), 130,2 ( $\text{C}_8$ ), 130,0 ( $\text{C}_3$ ), 129,2 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3058$  (w), 1671 (s), 1597 (m), 1453 (w), 1408 (w), 1324 (w), 1306 (w), 1207 (s), 1181 (m), 881 (m), 833 (m), 791 (w), 725 (m), 712 (m), 678 (m), 665 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) (1)



1,17 g (3,42 mmol) 1,4-Bis(phenylglyoxal)benzol werden in 60 mL Ethanol gelöst. 1,51 g (7,18 mmol) 1,3-Diphenylacetone werden dazugegeben und das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erhitzt. Eine Lösung von Kaliumhydroxid in Wasser (0,7 eq KOH, 20 mL Wasser / g KOH) wird hinzugegeben und die Reaktionslösung wird weitere 45 min bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene schwarze Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

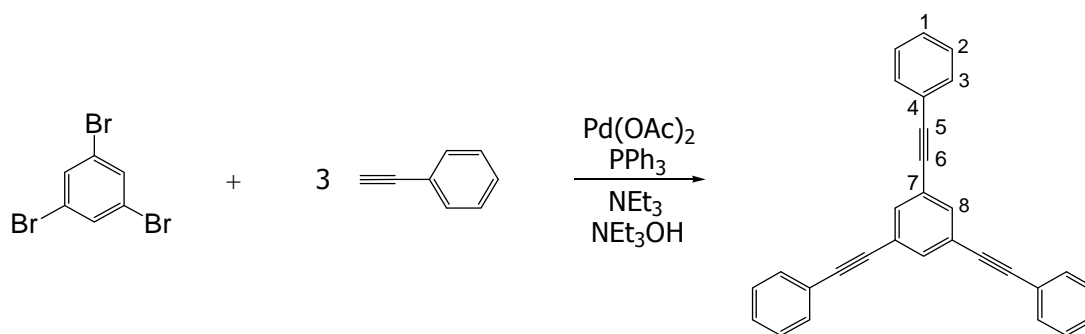
Ausbeute: 1,72 g (2,5 mmol); 73,1 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,27$  (d,  $\text{H}_7$ ), 7,26-7,22 (m,  $\text{H}_{15-17/15'-17'}$ ), 7,19 (t,  $\text{H}_6$ ), 7,92 (d,  $\text{H}_5$ ), 6,78 (s,  $\text{H}_9$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200,0$  ( $\text{C}_1$ ), 154,1 ( $\text{C}_3$ ), 153,9 ( $\text{C}_{3'}$ ), 133,5 ( $\text{C}_8$ ), 132,9 ( $\text{C}_4$ ), 130,6, 130,5 ( $\text{C}_{14/14'}$ ), 130,1, 130,0 ( $\text{C}_{15/15'}$ ), 129,2 ( $\text{C}_5$ ), 129,0 ( $\text{C}_9$ ), 128,5 ( $\text{C}_7$ ), 128,0, 127,9 ( $\text{C}_{16/16'}$ ,  $\text{C}_6$ ), 127,6, 127,5 ( $\text{C}_{17/17'}$ ), 125,6 ( $\text{C}_2$ ), 125,3 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3053$  (w), 1712 (s), 1597 (w), 1573 (w), 1489 (m), 1443 (m), 1354 (m), 1302 (m), 1111 (m), 1089 (m), 1028 (w), 1017 (w), 855 (w), 800 (m), 740 (m), 717 (m), 695 (s), 639 (w), 576 (w), 550 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol (2)

33,7 mg (0,15 mmol) Palladium(II)acetat, 118,0 mg (0,45 mmol) Triphenylphosphin und 12,5 ml (90 mmol) Triethylamin werden in 100 ml DMF gelöst. 4,71 g (15 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol, 133,7 mg (1,5 mmol) Diethylhydroxylamin und 1,79 g (17,5 mmol) Phenylacetylen werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden 3,67 g (35 mmol) Phenylacetylen langsam dazugetropft. Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und viermal mit je 25 mL Wasser und einmal mit 25 mL Cyclohexan gewaschen und anschließend getrocknet. Das Rohprodukt wird in 60 mL Toluol gelöst und über Kieselgel gefiltert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Isopropanol/Toluol (2:1) werden weiße Kristalle erhalten.

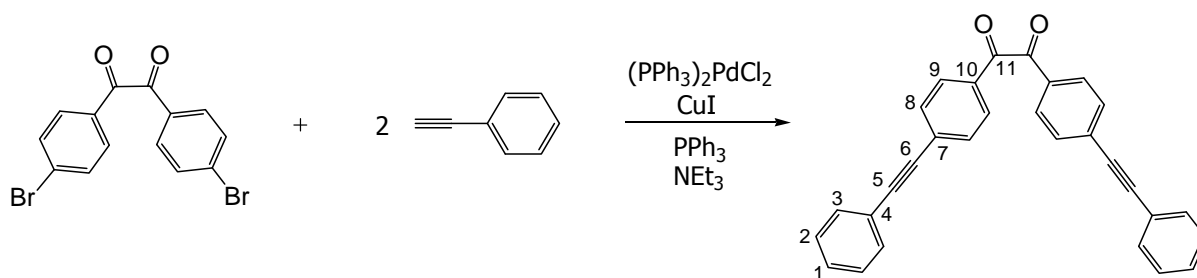
Ausbeute: 2,69 g (7,1 mmol); 47,3 %

Schmelzpunkt: 143 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,66 (s,  $\text{H}_8$ ), 7,54 (m,  $\text{H}_3$ ), 7,37 (m,  $\text{H}_1$ ), 7,36 (m,  $\text{H}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 134,0 ( $\text{C}_8$ ), 131,7 ( $\text{C}_3$ ), 128,6 ( $\text{C}_1$ ), 128,4 ( $\text{C}_2$ ), 124,0 ( $\text{C}_7$ ), 122,8 ( $\text{C}_4$ ), 90,5 ( $\text{C}_5$ ), 87,8 ( $\text{C}_6$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3080 (w), 3053 (w), 3034 (w), 2211 (w), 1947 (w), 1756 (w), 1598 (m), 1581 (m), 1490 (m), 1442 (m), 1414 (w), 1070 (w), 1026 (w), 960 (w), 911 (w), 873 (m), 753 (s), 688 (s), 677 (m), 534 (m), 530 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

4,4'-Bis(phenylethynyl)benzil (12)

4,78 g (13 mmol) 4,4'-Dibrombenzil, 0,46 g (0,65 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid, 0,25 g (1,3 mmol) Kupfer(I)iodid und 0,34 g (1,3 mmol) Triphenylphosphin werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 mL Toluol und 70 mL Triethylamin unter Argon suspendiert. Die Suspension wird auf 60 °C erhitzt und 10 min gerührt, bevor 2,79 g (27,3 mmol) Phenylacetylen dazugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit 1 M Salzsäure sowie 10%iger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel; n-Hexan/DCM 2:1).

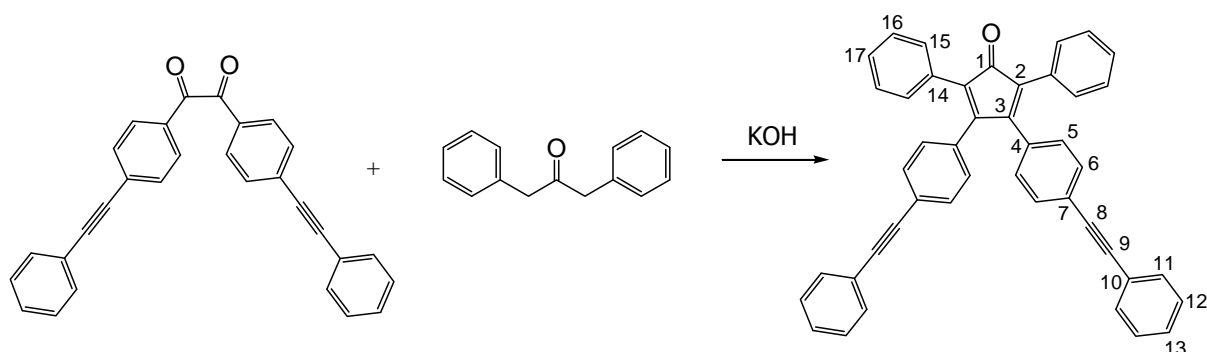
Ausbeute: 4,7 g (11,4 mmol); 87,7 %

Schmelzpunkt: 187 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,98 (d,  $\text{H}_9$ ), 7,66 (d,  $\text{H}_8$ ), 7,57 (m,  $\text{H}_3$ ), 7,28 (m,  $\text{H}_{1+2}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 193,2 ( $\text{C}_{11}$ ), 132,0 ( $\text{C}_8$ ), 131,9 ( $\text{C}_{10}$ ), 131,8 ( $\text{C}_9$ ), 130,2 ( $\text{C}_7$ ), 129,8 ( $\text{C}_3$ ), 129,1 ( $\text{C}_1$ ), 128,5 ( $\text{C}_2$ ), 122,4 ( $\text{C}_4$ ), 94,2 ( $\text{C}_5$ ), 88,5 ( $\text{C}_6$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3050 (w), 2215 (w), 1686 (s), 1662 (m), 1600 (s), 1487 (w), 1406 (m), 1315 (w), 1216 (m), 1173 (m), 898 (m), 847 (w), 757 (m), 687 (m), 514 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (3)

4,65 g (11,3 mmol) 4,4'-Bis(phenylethynyl)benzil und 2,63 g (12,5 mmol) 1,3-Diphenylacetone werden in 50 mL Ethanol suspendiert und auf Rückfluss erhitzt. Eine Lösung von Kaliumhydroxid in Ethanol (0,56 eq KOH, 7,6 mL Ethanol / g KOH) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 4 °C gelagert und der ausgefallene rote Niederschlag wird anschließend abfiltriert, getrocknet und durch Umkristallisation in Ethanol gereinigt.

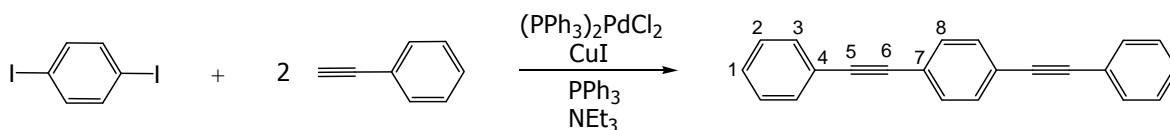
Ausbeute: 6,5 g (11,1 mmol); 98,2 %

Schmelzpunkt: 261 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,43 (m,  $\text{H}_{11}$ ), 7,29 (d,  $\text{H}_6$ ), 7,26 (m,  $\text{H}_{12,13}$ ), 7,18 (m,  $\text{H}_{15-17}$ ), 6,86 (d,  $\text{H}_5$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199,7 ( $\text{C}_1$ ), 153,3 ( $\text{C}_3$ ), 132,9 ( $\text{C}_4$ ), 131,6 ( $\text{C}_{11}$ ), 131,3 ( $\text{C}_6$ ), 130,5 ( $\text{C}_{14}$ ), 130,2 ( $\text{C}_{15}$ ), 129,5 ( $\text{C}_5$ ), 128,5 ( $\text{C}_{13}$ ), 128,4 ( $\text{C}_{12}$ ), 128,2 ( $\text{C}_{16}$ ), 127,7 ( $\text{C}_{17}$ ), 125,8 ( $\text{C}_2$ ), 123,6 ( $\text{C}_7$ ), 123,0 ( $\text{C}_{10}$ ), 90,9 ( $\text{C}_9$ ), 89,1 ( $\text{C}_8$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3055 (w), 2215 (w), 1713 (s), 1604 (m), 1492 (m), 1442 (m), 1356 (w), 1317 (w), 1109 (w), 1017 (w), 850 (m), 756 (s), 690 (m), 580 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (8)

4,95 g (15 mmol) 1,4-Diiodbenzol, 0,53 g (0,75 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid, 0,29 g (1,5 mmol) Kupfer(I)iodid und 0,39 g (1,5 mmol) Triphenylphosphin werden



in einem Lösungsmittelgemisch von 100 mL Toluol und 70 mL Triethylamin suspendiert. Die Suspension wird auf 60 °C erhitzt und 10 min lang gerührt, bevor 3,22 g (31,5 mmol) Phenylacetylen dazugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erhitzt und weitere 4 h gerührt. Nach dem Abkühlen werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit 1 M Salzsäure, 10%iger Natriumcarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand getrocknet. Anschließend wird das gelbe Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel; n-Hexan/DCM 2:1).

Ausbeute: 4,17 g (14,9 mmol); 99,3 %

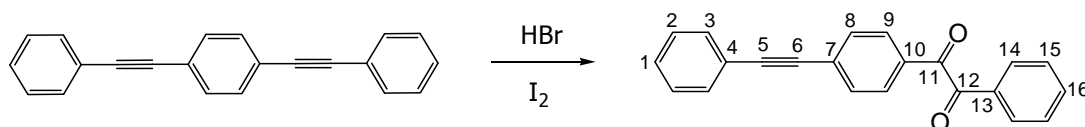
Schmelzpunkt: 181 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,54 (m,  $\text{H}_3$ ), 7,51 (s,  $\text{H}_8$ ), 7,36 (m,  $\text{H}_2$ ), 7,34 (m,  $\text{H}_1$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 131,6 ( $\text{C}_3$ ), 131,5 ( $\text{C}_8$ ), 128,4 ( $\text{C}_1$ ), 128,3 ( $\text{C}_2$ ), 123,1 ( $\text{C}_7$ ), 123,0 ( $\text{C}_4$ ), 91,2 ( $\text{C}_5$ ), 89,1 ( $\text{C}_6$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3082 (m), 3056 (m), 2164 (w), 1954 (w), 1595 (m), 1571 (m), 1507 (m), 1484 (m), 1441 (m), 1106 (m), 1071 (m), 921 (m), 839 (s), 752 (s), 690 (s), 629 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1-(Phenylglyoxaloyl)-4(phenylethynyl)benzol (9)



440 mg (1,58 mmol) 1,4-Bis(phenylethenyl)benzol werden in 16 mL DMSO suspendiert. 8,22 mg Iod werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 155 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 40 mL 1%ige Natriumthiosulfat-Lösung geschüttet. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel; n-Hexan/DCM 2:1).

Ausbeute: 0,18 g (0,6 mmol); 37,9 %

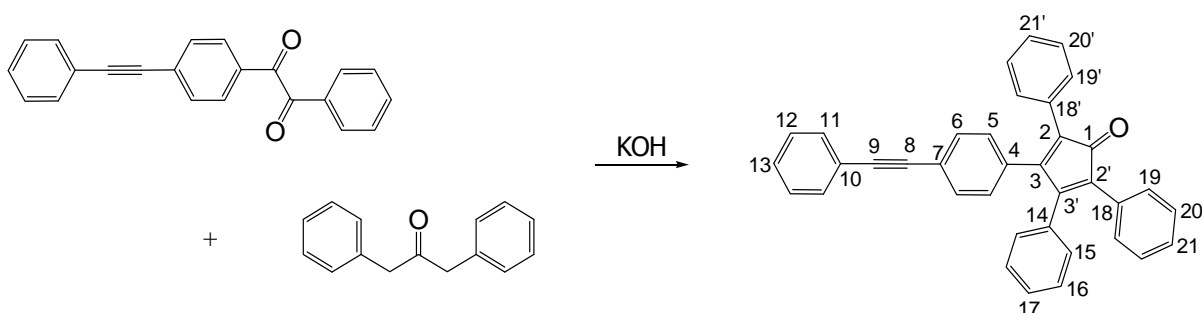
Schmelzpunkt: 107 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,99 (d,  $\text{H}_{14}$ ), 7,97 (d,  $\text{H}_9$ ), 7,67 (t,  $\text{H}_{16}$ ), 7,65 (d,  $\text{H}_8$ ), 7,56 (m,  $\text{H}_3$ ), 7,53 (t,  $\text{H}_{15}$ ), 7,38 (m,  $\text{H}_{1,2}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194,6$  ( $\text{C}_{12}$ ),  $194,0$  ( $\text{C}_{11}$ ),  $135,4$  ( $\text{C}_{16}$ ),  $133,4$  ( $\text{C}_{13}$ ),  $132,5$  ( $\text{C}_{8,10}$ ),  $132,3$  ( $\text{C}_3$ ),  $130,6$  ( $\text{C}_7$ ),  $130,4$  ( $\text{C}_{14}$ ),  $130,2$  ( $\text{C}_9$ ),  $129,5$  ( $\text{C}_{1,15}$ ),  $128,9$  ( $\text{C}_2$ ),  $122,9$  ( $\text{C}_4$ ),  $94,6$  ( $\text{C}_5$ ),  $88,9$  ( $\text{C}_6$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3057$  (w),  $2209$  (w),  $1930$  (w),  $1665$  (s),  $1594$  (s),  $1554$  (w),  $1453$  (w),  $1408$  (w),  $1322$  (w),  $1291$  (w),  $1216$  (m),  $1175$  (m),  $889$  (m),  $752$  (m),  $716$  (m),  $683$  (m),  $662$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3-(4-(Phenylethynyl)phenyl)-2,4,5-triphenylcyclopentadienon (4)



464,1 mg (1,5 mmol) 1-(Phenylglyoxaloyl)-4(phenylethynyl)benzol werden in 10 mL Ethanol gelöst. 344,9 mg (1,6 mmol) 1,3-Diphenylacetone werden dazugegeben und das Reaktionsgemisch wird auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. 2,5 mL einer 15%igen Lösung von Kaliumhydroxid in Wasser (0,5 eq KOH) werden hinzugegeben und die Reaktionslösung wird weitere 30 min bei  $80^\circ\text{C}$  unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf  $40^\circ\text{C}$  wird der ausgefallene rote Feststoff abfiltriert, in Isopropanol umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 439,5 mg (0,9 mmol); 60,0 %

Schmelzpunkt:  $187^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,51$  (m,  $\text{H}_{11}$ ),  $7,35$  (m,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{13}$ ),  $7,34$  (d,  $\text{H}_6$ ),  $7,28$  (t,  $\text{H}_{17}$ ),  $7,24$ - $7,26$  (m,  $\text{H}_{19/19'}$ - $\text{H}_{21/21'}$ ),  $7,21$  (t,  $\text{H}_{16}$ ),  $6,96$  (d,  $\text{H}_{15}$ ),  $6,92$  (d,  $\text{H}_5$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200,0$  ( $\text{C}_1$ ),  $154,2$  ( $\text{C}_{3'}$ ),  $153,6$  ( $\text{C}_3$ ),  $133,1$  ( $\text{C}_4$ ),  $133,0$  ( $\text{C}_{14}$ ),  $131,6$  ( $\text{C}_{11}$ ),  $131,2$  ( $\text{C}_6$ ),  $130,7$ ,  $130,6$  ( $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{18'}$ ),  $130,2$ ,  $130,1$  ( $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{19'}$ ),  $129,5$  ( $\text{C}_5$ ),  $129,3$  ( $\text{C}_{15}$ ),  $128,7$  ( $\text{C}_{17}$ ),  $128,5$  ( $\text{C}_{13}$ ),  $128,4$  ( $\text{C}_{12}$ ),  $128,2$  ( $\text{C}_{16}$ ),  $128,2$ ,  $128,1$  ( $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{20'}$ ),  $127,7$ ,  $127,6$  ( $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{21'}$ ),  $125,7$ ,  $125,5$  ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_{2'}$ ),  $123,4$  ( $\text{C}_7$ ),  $123,0$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $90,8$  ( $\text{C}_9$ ),  $89,1$  ( $\text{C}_8$ ) ppm.

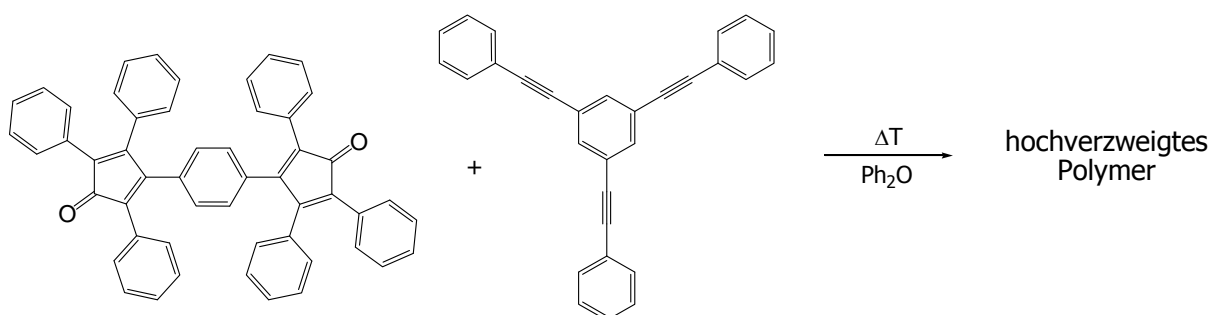
FT-IR:  $\nu = 3060$  (w),  $2215$  (w),  $1978$  (w),  $1706$  (s),  $1602$  (m),  $1490$  (m),  $1442$  (w),  $1354$  (w),  $1317$  (m),  $1106$  (w),  $1084$  (w),  $841$  (m),  $757$  (m),  $741$  (m),  $690$  (s),  $576$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.2.2 Polymersynthese

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Polymerisation wird in Diphenylether unter Argonatmosphäre bei 230 °C durchgeführt. Die Monomerkonzentration beträgt dabei 0,3 mol/L und die Polymerisationszeit mindestens 24 h und höchstens 192 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird diese in Methanol ausgefällt, filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Polymer in wenig Chloroform gelöst und anschließend in Methanol wieder ausgefällt, filtriert und mit Methanol gewaschen.

Polymerisation von 3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) (**A<sub>2</sub>**) und 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol (**B<sub>3</sub>**)



### **Beispiel: PPH 1a**

414,5 mg (0,6 mmol) 3,3'-(1,4-Phenylene)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienone) und 227,1 mg (0,6 mmol) 1,3,5-tris(phenylethynyl)benzene werden in 4 mL Diphenylether gelöst und für 48 h bei 230 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 mL Methanol ausgefällt, filtriert, mit etwa 100 mL Methanol gewaschen und getrocknet.

**Tab. 6.1:** Reaktionsbedingungen und TGA-Ergebnisse der einzelnen  $A_2+B_3$ -Polyphenylene **PPH 1a-1j**.

<b>PPH 1</b>	Äquivalente $A_2 : B_3$	Ansatz- größe [g]	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute [%]	T bei 1 % Massenverlust [°C]	T bei 10 % Massenverlust [°C]
<b>a</b>	1 : 1	0,64	48	78,3	377	587
<b>b</b>	1 : 1	0,53	96	83,6	379	560
<b>c</b>	1 : 1	1,07	48	88,5	359	576
<b>d</b>	1 : 1	1,98	48	79,3	332	557
<b>e</b>	1 : 1	1,98	48	74,6	324	570
<b>f</b>	3 : 2	0,57	48	88,6	386	557
<b>g</b>	3 : 2	1,13	48	84,8	372	595
<b>h</b>	3 : 2	2,26	48	84,5	247	535
<b>i</b>	2 : 1	0,53	48	81,0	387	550
<b>j</b>	3 : 1	0,49	48	53,9	180	462

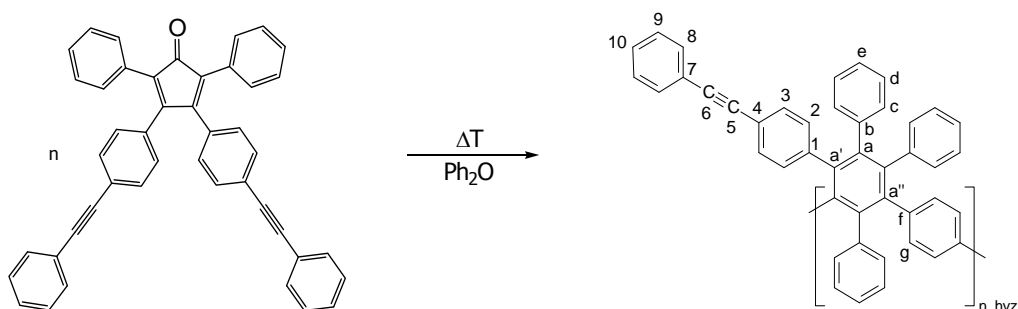
**Tab. 6.2:** GPC-Ergebnisse der einzelnen  $A_2+B_3$ -Polyphenylene **PPH 1a-1j**.

<b>PPH 1</b>	Lichtstreu-Detektion			Polystyrol-Kalibrierung		
	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	32100	<b>49900</b>	1,6	890	2200	<b>2,5</b>
<b>b</b>	20900	<b>37400</b>	1,8	1300	4900	<b>3,8</b>
<b>c</b>	17500	<b>26800</b>	1,5	3100	6800	<b>2,2</b>
<b>d</b>	6000	<b>8800</b>	1,5	2000	3400	<b>1,7</b>
<b>e</b>	5700	<b>9100</b>	1,6	1500	2300	<b>1,5</b>
<b>f</b>	10100	<b>27900</b>	2,8	4800	16300	<b>3,4</b>
<b>g</b>	33600	<b>67900</b>	2,0	4500	17700	<b>3,9</b>
<b>h</b>	9800	<b>13800</b>	1,4	2300	5100	<b>2,2</b>
<b>i</b>	1300	<b>2500</b>	1,9	1200	4100	<b>3,4</b>
<b>j</b>	5500	<b>6900</b>	1,3	1900	3100	<b>1,6</b>

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Vgl. Kapitel 4.1.5. $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Vgl. Kapitel 4.1.5.

FT-IR:  $\nu = 3056$  (m),  $3027$  (m),  $1714$  (m),  $1669$  (w),  $1600$  (m),  $1578$  (m),  $1494$  (m),  $1442$  (m),  $1389$  (m),  $1178$  (w),  $1156$  (w),  $1073$  (m),  $1027$  (m),  $916$  (w),  $885$  (w),  $849$  (m),  $740$  (m),  $697$  (s),  $569$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Polymerisation von 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (**AB<sub>2</sub>**)



**Beispiel: PPH 2a**

600 mg (1,03 mmol) 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon werden in 3,4 mL Diphenylether gelöst und für 48 h bei 230 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 mL Methanol ausgefällt, filtriert und getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Polymer in wenig Chloroform gelöst und anschließend in 50 mL Methanol wieder ausgefällt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

**Tab. 6.3:** Reaktionsbedingungen und TGA-Ergebnisse der einzelnen AB<sub>2</sub>-Polyphenylene PPH 2a-2n.

PPH 2	Ansatzgröße [g]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]	T bei 1 % Massenverlust [°C]	T bei 10 % Massenverlust [°C]
a	0,6	48	83,0	339	560
b	0,6	96	78,9	323	581
c	0,6	192	82,6	320	571
d	1,2	48	78,7	385	556
e	2,0	48	86,0	345	616
f	2,0	48	81,5	360	594
g	2,0	48	72,5	370	574
h	3,0	24	87,7	407	594
i	3,0	24	89,3	310	559
j	3,0	24	82,0	392	577
k	3,0	48	86,3	404	618
l	3,0	48	83,0	328	505
m	3,0	48	87,0	398	506
n	3,0	48	88,3	445	578

**Tab. 6.4:** GPC-Ergebnisse der einzelnen AB<sub>2</sub>-Polyphenylene **PPH2a-2n**.

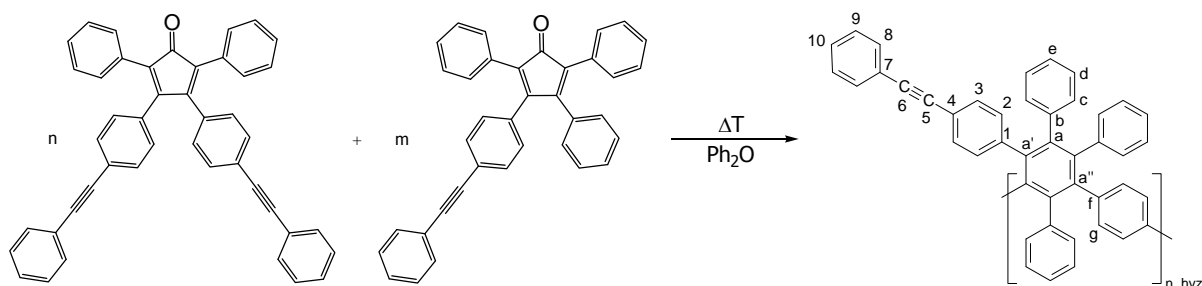
<b>PPH 2</b>	Lichtstreu-Detektion			Polystyrol-Kalibrierung		
	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	32800	<b>88700</b>	2,7	6800	38300	<b>5,6</b>
<b>b</b>	75800	<b>321000</b>	4,2	10000	118000	<b>11,8</b>
<b>c</b>	185000	<b>659000</b>	3,6	8000	241000	<b>30,1</b>
<b>d</b>	21200	<b>101000</b>	4,8	1200	6300	<b>5,3</b>
<b>e</b>	86000	<b>195000</b>	2,3	4300	35100	<b>8,2</b>
<b>f</b>	21500	<b>47300</b>	2,2	4200	12800	<b>3,1</b>
<b>g</b>	183000	<b>221000</b>	1,2	2700	11400	<b>4,2</b>
<b>h</b>	28200	<b>95800</b>	3,4	6200	58900	<b>9,5</b>
<b>i</b>	56000	<b>221000</b>	4,0	3000	8300	<b>2,8</b>
<b>j</b>	94900	<b>110000</b>	1,2	2200	7400	<b>3,4</b>
<b>k</b>	24400	<b>44700</b>	1,8	2700	14900	<b>5,5</b>
<b>l</b>	13300	<b>25500</b>	1,9	3700	12800	<b>3,5</b>
<b>m</b>	5700	<b>35200</b>	6,2	4300	24300	<b>5,7</b>
<b>n</b>	206000	<b>854000</b>	4,2	8300	128000	<b>15,4</b>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,50, 7,43 (H<sub>8</sub>), 7,30 (H<sub>9,10</sub>), 7,00 (H<sub>3</sub>), 7,00-6,80 (H<sub>c,e</sub>), 6,80-6,50 (H<sub>d</sub>), 6,75 (H<sub>2</sub>), 6,30 (H<sub>g</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140,6 (C<sub>b</sub>), 140,5 (C<sub>a</sub>), 140,4 (C<sub>1</sub>), 140,2, 139,7 (C<sub>a'</sub>), 139,4 (C<sub>a''</sub>), 136,6 (C<sub>f</sub>), 131,5 (C<sub>2,8,c</sub>), 130,2 (C<sub>g</sub>), 130,1 (C<sub>3</sub>), 128,2 (C<sub>9</sub>), 128,0 (C<sub>10</sub>), 126,7 (C<sub>d</sub>), 125,2 (C<sub>e</sub>), 123,5, 123,3 (C<sub>7</sub>), 119,9, 119,5 (C<sub>4</sub>), 90,0, 89,8 (C<sub>6</sub>), 89,1, 88,9 (C<sub>5</sub>) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3054 (m), 3029 (m), 1942 (w), 1669 (w), 1599 (m), 1512 (m), 1495 (m), 1442 (m), 1392 (m), 1178 (w), 1148 (w), 1105 (w), 1072 (m), 1021 (m), 911 (w), 839 (m), 754 (m), 698 (s), 607 (w), 583 (w) cm<sup>-1</sup>.

Polymerisation von 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (**AB<sub>2</sub>**) und 3-(4-(Phenylethynyl)phenyl)-2,4,5-triphenylcyclopentadienon (**AB**)



**Beispiel: PPH 3a**

263,1 mg (0,45 mmol) 3,4-Bis-(4-(phenylethynyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon und 72,7 mg (0,15 mmol) 3-(4-(Phenylethynyl)phenyl)-2,4,5-triphenylcyclopentadienon werden in 2 mL Diphenylether gelöst und für 48 h bei 230 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 20 mL Methanol ausgefällt, filtriert und getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Polymer in wenig Chloroform gelöst und anschließend in 30 mL Methanol wieder ausgefällt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

**Tab. 6.5:** Reaktionsbedingungen und TGA-Ergebnisse der AB<sub>2</sub>+AB-Polyphenylene **PPH 3a** und **3b**.

<b>PPH</b> <b>3</b>	Äquivalente AB <sub>2</sub> : AB	Ansatz- größe [g]	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute [%]	T bei 1 % Massenverlust [°C]	T bei 10 % Massenverlust [°C]
<b>a</b>	3 : 1	0,34	48	73,8	261	571
<b>b</b>	1 : 1	0,32	48	60,5	262	583

**Tab. 6.6:** GPC-Ergebnisse der AB<sub>2</sub>+AB-Polyphenylene **PPH 3a** und **3b**.

<b>PPH</b> <b>3</b>	Lichtstreu-Detektion			Polystyrol-Kalibrierung		
	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>a</b>	38000	<b>74000</b>	2,0	6600	30400	<b>4,6</b>
<b>b</b>	14400	<b>19500</b>	1,4	2800	6400	<b>2,3</b>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,50, 7,43 (H<sub>8</sub>), 7,30 (H<sub>9,10</sub>), 7,00 (H<sub>3</sub>), 7,00-6,80 (H<sub>c,e</sub>), 6,80-6,50 (H<sub>d</sub>), 6,75 (H<sub>2</sub>), 6,30 (H<sub>g</sub>) ppm.

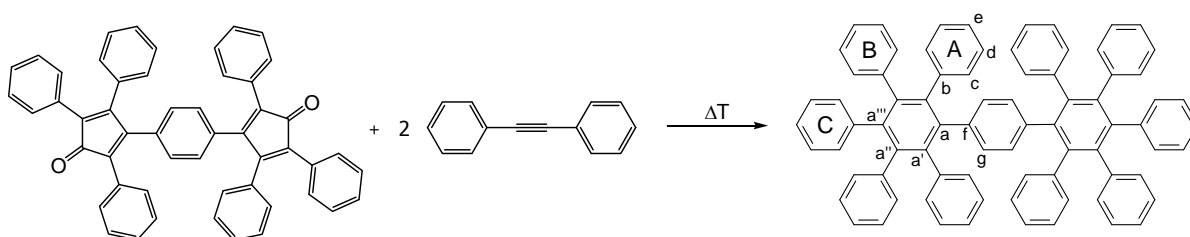


$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,6$  ( $\text{C}_b$ ),  $140,5$  ( $\text{C}_a$ ),  $140,4$  ( $\text{C}_1$ ),  $140,2$ ,  $139,7$  ( $\text{C}_{a'}$ ),  $139,4$  ( $\text{C}_{a''}$ ),  $136,6$  ( $\text{C}_f$ ),  $131,5$  ( $\text{C}_{2,8,c}$ ),  $130,2$  ( $\text{C}_g$ ),  $130,1$  ( $\text{C}_3$ ),  $128,2$  ( $\text{C}_9$ ),  $128,0$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $126,7$  ( $\text{C}_d$ ),  $125,2$  ( $\text{C}_e$ ),  $123,5$ ,  $123,3$  ( $\text{C}_7$ ),  $119,9$ ,  $119,5$  ( $\text{C}_4$ ),  $90,0$ ,  $89,8$  ( $\text{C}_6$ ),  $89,1$ ,  $88,9$  ( $\text{C}_5$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3054$  (m),  $3029$  (m),  $1942$  (w),  $1669$  (w),  $1599$  (m),  $1512$  (m),  $1495$  (m),  $1442$  (m),  $1392$  (m),  $1178$  (w),  $1148$  (w),  $1105$  (w),  $1072$  (m),  $1021$  (m),  $911$  (w),  $839$  (m),  $754$  (m),  $698$  (s),  $607$  (w),  $583$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.3 Synthese von Modellverbindungen

#### 1,4-Bis(pentaphenylphenyl)benzol (16)



276,3 mg (0,4 mmol) 3,3'-(1,4-Phenyl)bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) und 149,7 mg (0,84 mmol) Diphenylethin werden in 4,1 mL Diphenylether gelöst und 48 h bei  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung abgekühlt und in 30 mL Ethanol gefällt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in 2 mL Chloroform gelöst, von unlöslichen Nebenprodukten mittels Filtration getrennt, eingengt und getrocknet.

Ausbeute: 200,7 mg (0,2 mmol); 50,0 %

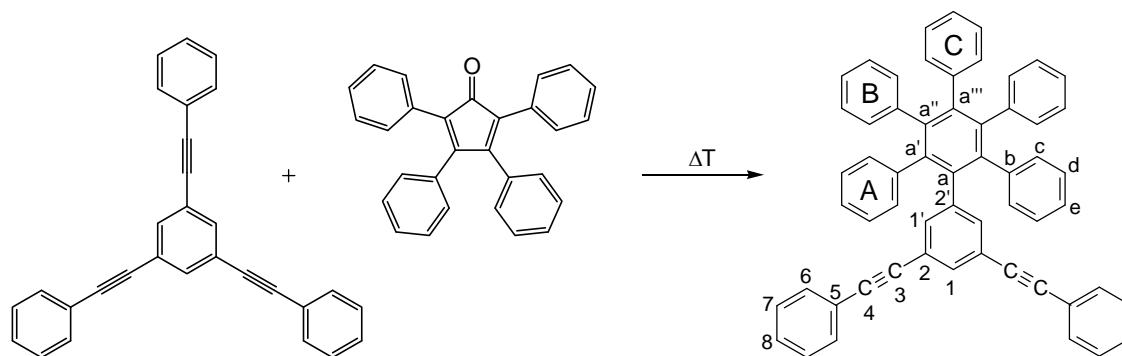
Schmelzpunkt:  $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,89$  ( $\text{H}_{d,e}/\text{A}$ ),  $6,80$  ( $\text{H}_{d,e}/\text{B,C}$ ),  $6,73$  ( $\text{H}_d/\text{B,C}$ ),  $6,67$  ( $\text{H}_d/\text{A}$ ),  $6,28$  ( $\text{H}_g$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,8$  ( $\text{C}_b/\text{A,B}$ ),  $140,7$  ( $\text{C}_b/\text{C}$ ),  $140,5$  ( $\text{C}_{a''}$ ),  $140,2$  ( $\text{C}_{a'}$ ,  $\text{a}'''$ ),  $139,4$  ( $\text{C}_a$ ),  $136,7$  ( $\text{C}_f$ ),  $131,7$  ( $\text{C}_d/\text{A}$ ),  $131,6$  ( $\text{C}_d/\text{C}$ ),  $131,5$  ( $\text{C}_d/\text{B}$ ),  $130,4$  ( $\text{C}_g$ ),  $126,6$  ( $\text{C}_d/\text{A}$ ),  $126,5$  ( $\text{C}_d/\text{C}$ ),  $126,4$  ( $\text{C}_d/\text{B}$ ),  $125,1$  ( $\text{C}_e/\text{A,B,C}$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3081$  (w),  $3055$  (m),  $3023$  (m),  $2162$  (w),  $1942$  (w),  $1599$  (m),  $1577$  (w),  $1496$  (m),  $1440$  (m),  $1397$  (m),  $1073$  (w),  $1027$  (m),  $856$  (w),  $774$  (m),  $732$  (m),  $721$  (m),  $692$  (s),  $567$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

1-Pentaphenylphenyl-3,5-bis(phenylethynyl)benzol (**17**)



189,2 mg (0,5 mmol) 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol und 192,2 mg (0,5 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon werden in 3,3 mL Diphenylether gelöst und 24 h bei  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung abgekühlt und in 30 mL Ethanol gefällt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird mit wenig Chloroform versetzt, von löslichen Nebenprodukten mittels Filtration getrennt und getrocknet.

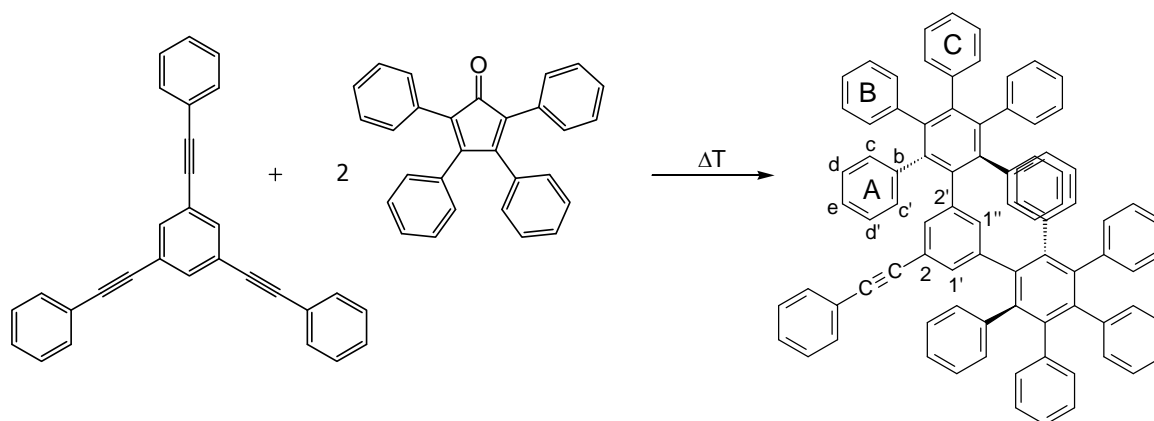
Ausbeute: 45,7 mg (0,06 mmol); 12,0 %

Schmelzpunkt:  $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,43$  ( $\text{H}_6$ ),  $7,31$  ( $\text{H}_{7,8}$ ),  $7,19$  ( $\text{H}_1$ ),  $7,00$  ( $\text{H}_{1'}$ ),  $6,93$  ( $\text{H}_d/\text{A}$ ),  $6,90$  ( $\text{H}_{c,e}/\text{A}$ ),  $6,87$ - $6,80$  ( $\text{H}_{c,d,e}/\text{B,C}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141,2$  ( $\text{C}_{2'}$ ),  $140,8$  ( $\text{C}_b/\text{C}$ ),  $140,5$  ( $\text{C}_{a''}$ ),  $140,4$  ( $\text{C}_{a''}$ ),  $140,4$  ( $\text{C}_b/\text{B}$ ),  $140,3$  ( $\text{C}_{a'}$ ),  $139,9$  ( $\text{C}_b/\text{A}$ ),  $138,6$  ( $\text{C}_a$ ),  $134,3$  ( $\text{C}_{1'}$ ),  $131,7$  ( $\text{C}_1$ ),  $131,6$  ( $\text{C}_6$ ),  $131,4$  ( $\text{C}_c/\text{B,C}$ ),  $131,3$  ( $\text{C}_c/\text{A}$ ),  $128,3$  ( $\text{C}_7$ ),  $128,2$  ( $\text{C}_8$ ),  $126,9$  ( $\text{C}_d/\text{A}$ ),  $126,6$  ( $\text{C}_d/\text{B}$ ),  $126,6$  ( $\text{C}_d/\text{C}$ ),  $125,7$  ( $\text{C}_e/\text{A}$ ),  $125,3$  ( $\text{C}_e/\text{B,C}$ ),  $123,3$  ( $\text{C}_5$ ),  $121,9$  ( $\text{C}_1$ ),  $89,0$  ( $\text{C}_4$ ),  $88,8$  ( $\text{C}_3$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3080$  (m),  $3057$  (m),  $3025$  (m),  $2162$  (w),  $1950$  (w),  $1599$  (m),  $1584$  (m),  $1490$  (m),  $1441$  (m),  $1398$  (m),  $1071$  (m),  $1026$  (m),  $872$  (m),  $754$  (m),  $741$  (m),  $690$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

1-Phenylethynyl-3,5-bis(pentaphenylphenyl)benzol (**18**)

308,9 mg (0,82 mmol) 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol und 615,2 mg (1,6 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon werden in 9,8 mL Diphenylether gelöst und 144 h bei 230 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung abgekühlt und in 60 mL Ethanol gefällt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 150 mL Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, in 30 mL Ethanol wieder ausgefällt, filtriert und getrocknet.

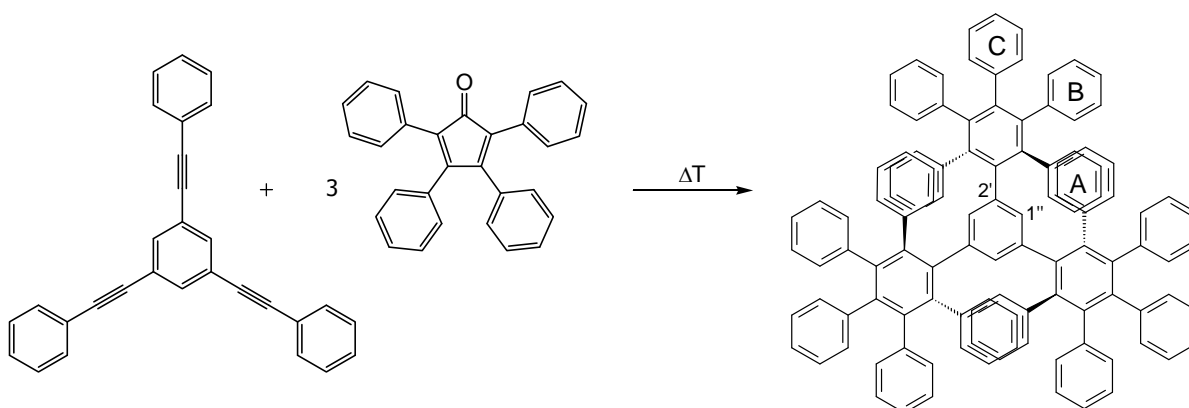
Ausbeute: 235,2 mg (0,2 mmol); 24,4 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,24 ( $\text{H}_{6-8}$ ), 7,02 ( $\text{H}_d/\text{A}$ ), 6,94 ( $\text{H}_e/\text{A}$ ), 6,84 ( $\text{H}_d/\text{A}$ ), 6,83 ( $\text{H}_d/\text{A}$ ), 6,81 ( $\text{H}_d/\text{B,C}$ ,  $\text{H}_e/\text{B,C}$ , 1 Proton  $\text{H}_d/\text{C}$ ), 6,77-6,68 (1 Proton  $\text{H}_d/\text{C}$ ,  $\text{H}_{c,c'}/\text{B}$ ), 6,65 ( $\text{H}_{1''}$ ), 6,44 ( $\text{H}_{1'}$ ), 6,18 ( $\text{H}_{c'}/\text{A}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 140,9 ( $\text{C}_b/\text{B}$ ), 140,6 ( $\text{C}_{a''}$  o.  $\text{C}_b/\text{C}$ ), 140,5 ( $\text{C}_{a''}$ ), 140,4 ( $\text{C}_b/\text{A}$ ), 140,2 ( $\text{C}_{a'}$  +  $\text{C}_{a''}$  o.  $\text{C}_b/\text{C}$ ), 138,9 ( $\text{C}_{2'}$ ), 138,2 ( $\text{C}_a$ ), 135,9 ( $\text{C}_{1''}$ ), 132,2 ( $\text{C}_{1'}$ ), 131,7 ( $\text{C}_d/\text{A}$ ), 131,5 ( $\text{C}_d/\text{C}$ ), 131,4 ( $\text{C}_6$ ), 131,3 ( $\text{C}_d/\text{B}$ ,  $\text{C}_{c'}/\text{A}$ ), 131,2 ( $\text{C}_d/\text{C}$ ), 128,0 ( $\text{C}_7$ ), 127,6 ( $\text{C}_8$ ), 126,9 ( $\text{C}_d/\text{A}$ ), 126,7 ( $\text{C}_d/\text{A}$ ), 126,5, 126,4, 126,3 (2 Signale  $\text{C}_d/\text{B}$ , 1 Signal  $\text{C}_d/\text{C}$ ), 125,3 ( $\text{C}_e/\text{A}$ ), 125,1 ( $\text{C}_e/\text{C}$ ), 125,0 ( $\text{C}_e/\text{B}$ ), 123,8 ( $\text{C}_5$ ), 120,1 ( $\text{C}_2$ ), 89,7 ( $\text{C}_3$ ), 87,4 ( $\text{C}_4$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3055 (m), 3026 (m), 2209 (w), 1951 (w), 1599 (m), 1494 (m), 1441 (m), 1391 (m), 1071 (m), 1027 (m), 740 (m), 694 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

1,3,5-Tris(pentaphenylphenyl)benzol (19)

113,5 mg (0,3 mmol) 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol und 357,6 mg (0,93 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon werden in 4,1 mL Diphenylether gelöst und 382 h bei 230 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung abgekühlt und in 30 mL Ethanol gefällt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

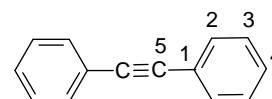
Ausbeute: 358,3 mg (0,2 mmol); 66,7 %

Schmelzpunkt: 258 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,07 ( $\text{H}_{d'}/\text{A}$ ), 7,04 ( $\text{H}_e/\text{A}$ ), 6,89 ( $\text{H}_d/\text{A}$ ), 6,78-6,72 ( $\text{H}_c/\text{A}$ ,  $\text{H}_d/\text{B,C}$ ,  $\text{H}_e/\text{B,C}$ ), 6,70 ( $\text{H}_c/\text{B}$ ,  $\text{H}_d/\text{C}$ ), 6,44 ( $\text{H}_c'/\text{B}$ ), 6,25 ( $\text{H}_{1'}$ ), 5,72 ( $\text{H}_c'/\text{A}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141,0 ( $\text{C}_b/\text{B}$ ), 140,9 ( $\text{C}_b/\text{A}$ ), 140,8 ( $\text{C}_b/\text{C}$ ), 140,6 ( $\text{C}_{a''}$ ), 139,9 ( $\text{C}_{a'}$ ), 139,3 ( $\text{C}_{a'''}$ ), 137,6 ( $\text{C}_a$ ), 136,6 ( $\text{C}_{2'}$ ), 134,6 ( $\text{C}_{1''}$ ), 131,9 ( $\text{C}_c/\text{A}$ ), 131,6 ( $\text{C}_c'/\text{A}$ ), 131,3, 131,2 ( $\text{C}_d/\text{B}$ ,  $\text{C}_d/\text{C}$ ), 131,1 ( $\text{C}_c'/\text{B}$ ), 127,3 ( $\text{C}_{d'}/\text{A}$ ), 126,2 ( $\text{C}_d/\text{A}$ ,  $\text{C}_d/\text{C}$ ), 126,1 ( $\text{C}_{d,d'}/\text{B}$ ), 124,8 ( $\text{C}_e/\text{C}$ ), 124,7 ( $\text{C}_e/\text{A}$ ), 124,6 ( $\text{C}_e/\text{B}$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3055 (m), 3025 (m), 2162 (w), 1943 (w), 1600 (m), 1578 (m), 1495 (m), 1441 (m), 1385 (m), 1072 (m), 1027 (m), 741 (m), 695 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**NMR-Daten kommerziell erhältlicher Modellverbindungen:**Diphenylethin (13)

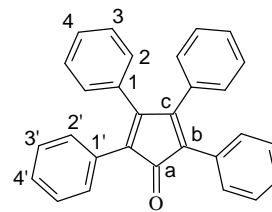
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,54 ( $\text{H}_2$ ), 7,34 ( $\text{H}_{3,4}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 131,6 ( $\text{C}_2$ ), 128,3 ( $\text{C}_3$ ), 128,2 ( $\text{C}_4$ ), 123,3 ( $\text{C}_1$ ), 89,4 ( $\text{C}_5$ ) ppm.

Tetraphenylcyclopentadienon (14)

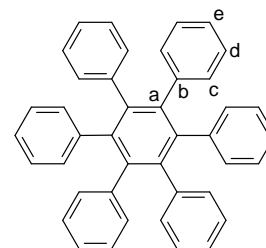
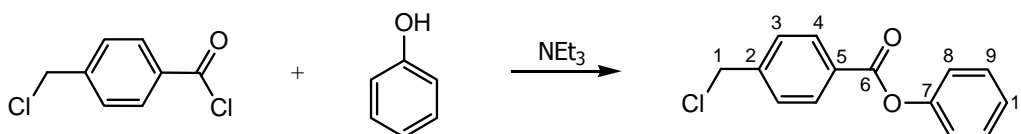
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,20\text{--}7,30$  ( $\text{H}_{4,2',3',4'}$ ),  $7,17$  ( $\text{H}_3$ ),  $6,94$  ( $\text{H}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200,3$  ( $\text{C}_a$ ),  $154,5$  ( $\text{C}_c$ ),  $133,1$  ( $\text{C}_1$ ),  $130,5$  ( $\text{C}_{1'}$ ),  $130,1$  ( $\text{C}_{2'}$ ),  $129,3$  ( $\text{C}_2$ ),  $128,5$  ( $\text{C}_4$ ),  $128,0$  ( $\text{C}_{3'}$ ),  $127,9$  ( $\text{C}_3$ ),  $127,4$  ( $\text{C}_{4'}$ ),  $125,3$  ( $\text{C}_b$ ) ppm.

Hexaphenylbenzol (15)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,84$  ( $\text{H}_{c,d,e}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,6$  ( $\text{C}_b$ ),  $140,3$  ( $\text{C}_a$ ),  $131,4$  ( $\text{C}_c$ ),  $126,6$  ( $\text{C}_d$ ),  $125,2$  ( $\text{C}_e$ ) ppm.

**6.2.4 Synthese eines Modifizierungsreagenzes**4-(Chlormethyl)-benzoesäurephenylester

1,5 g (15,9 mmol) Phenol werden unter Argonatmosphäre in 20 mL trockenem THF gelöst. 3,31 g (17,5 mmol) 4-(Chlormethyl)-benzoesäurechlorid werden ebenfalls in 20 mL trockenem THF gelöst und anschließend mit 1,61 g (15,9 mmol) Triethylamin versetzt. Die Phenollösung wird auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und die Säurechloridlösung wird langsam dazugetropf, dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach weiterem Rühren bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 h und dann bei Raumtemperatur für 2 h wird die Reaktionslösung in 100 mL Wasser geschüttet, dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 50 mL Ethanol.

Ausbeute: 3,11 g (12,6 mmol); 79,2 %

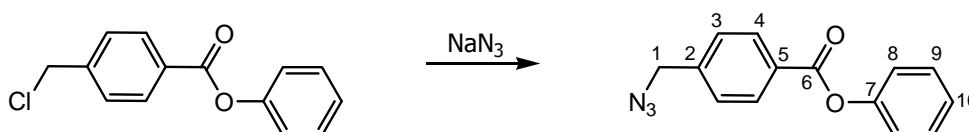
Schmelzpunkt:  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,20$  ( $\text{H}_4$ ),  $7,54$  ( $\text{H}_3$ ),  $7,45$  ( $\text{H}_9$ ),  $7,28$  ( $\text{H}_{10}$ ),  $7,22$  ( $\text{H}_8$ ),  $4,65$  ( $\text{H}_1$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164,6$  ( $\text{C}_6$ ),  $150,9$  ( $\text{C}_7$ ),  $143,0$  ( $\text{C}_2$ ),  $130,6$  ( $\text{C}_9$ ),  $129,6$  ( $\text{C}_5$ ),  $129,5$  ( $\text{C}_4$ ),  $128,7$  ( $\text{C}_3$ ),  $126,0$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $121,7$  ( $\text{C}_8$ ),  $45,3$  ( $\text{C}_1$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3062$  (w),  $1731$  (s),  $1483$  (w),  $1413$  (w),  $1307$  (m),  $1195$  (m),  $1070$  (m),  $741$  (w),  $675$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4-(Azidomethyl)-benzoesäurephenylester (29)



2,98 g (12,1 mmol) 4-(Chlormethyl)-benzoesäurephenylester werden in 45 mL DMF gelöst. Nach der Zugabe von 2,36 g (36,3 mmol) Natriumazid wird das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in etwa 100 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus 10 mL Ethanol aufgereinigt.

Ausbeute: 2,47 g (9,8 mmol); 81,0 %

Schmelzpunkt: 47 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,23$  ( $\text{H}_4$ ),  $7,47$  ( $\text{H}_3$ ),  $7,44$  ( $\text{H}_9$ ),  $7,28$  ( $\text{H}_{10}$ ),  $7,22$  ( $\text{H}_8$ ),  $4,47$  ( $\text{H}_1$ ) ppm.

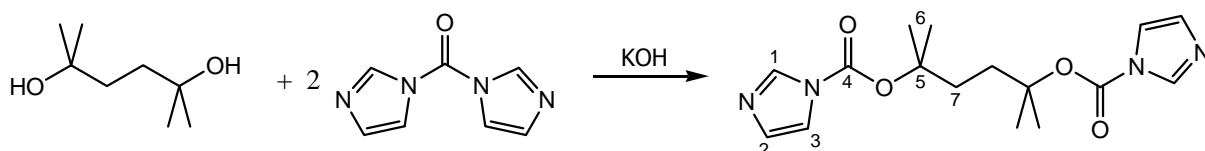
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164,4$  ( $\text{C}_6$ ),  $150,7$  ( $\text{C}_7$ ),  $140,9$  ( $\text{C}_2$ ),  $130,5$  ( $\text{C}_4$ ),  $129,3$  ( $\text{C}_5$ ),  $129,2$  ( $\text{C}_9$ ),  $127,8$  ( $\text{C}_3$ ),  $125,7$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $121,4$  ( $\text{C}_8$ ),  $54,0$  ( $\text{C}_1$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3062$  (w),  $3040$  (w),  $2207$  (w),  $2100$  (s),  $1733$  (s),  $1610$  (m),  $1487$  (m),  $1436$  (m),  $1349$  (w),  $1265$  (m),  $1200$  (m),  $1072$  (s),  $742$  (m),  $694$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.3 Synthese hochverzweigter Polycarbonate

### 6.3.1 Monomersynthese

#### 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol (22)



4,62 g (31,6 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexanol und 10,77 g (66,4 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) werden unter Argonatmosphäre in 75 mL trockenem Toluol gelöst. 92,6 mg Kaliumhydroxid werden hinzugegeben und die Reaktionslösung wird 4 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung auf Eis gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird einmal mit 100 mL Toluol extrahiert. Nach der Vereinigung der organischen Phasen werden diese mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in einem Gemisch aus n-Hexan und Ethylacetat (4:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 9,47 g (28,3 mmol); 89,6 %

Schmelzpunkt: 94 °C

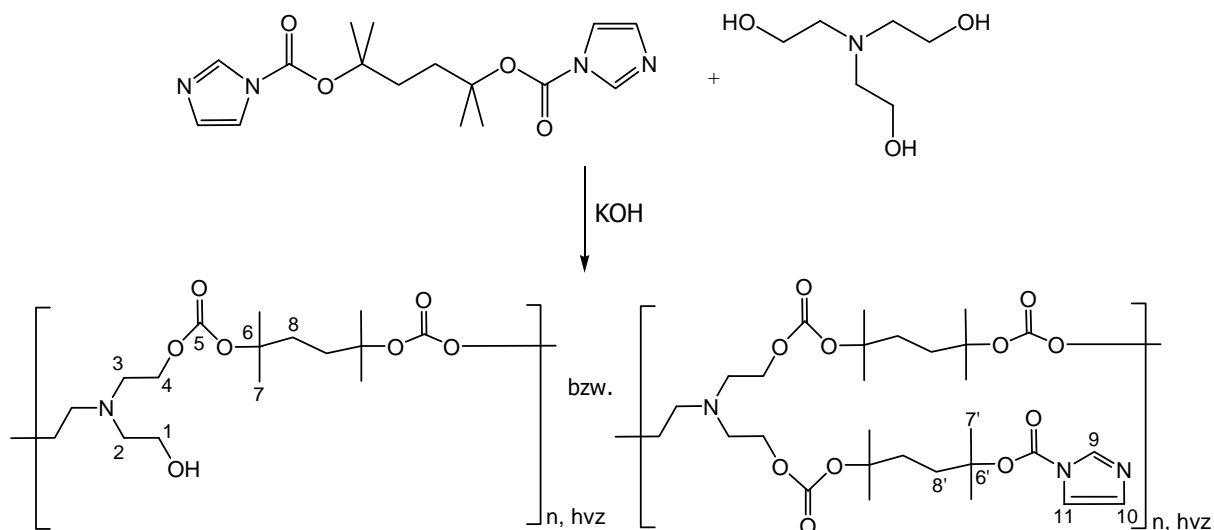
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,07 ( $\text{H}_1$ ), 7,36 ( $\text{H}_3$ ), 7,05 ( $\text{H}_2$ ), 2,02 ( $\text{H}_7$ ), 1,62 ( $\text{H}_6$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 146,9 ( $\text{C}_4$ ), 136,9 ( $\text{C}_1$ ), 130,3 ( $\text{C}_2$ ), 116,9 ( $\text{C}_3$ ), 86,7 ( $\text{C}_5$ ), 34,4 ( $\text{C}_7$ ), 25,8 ( $\text{C}_6$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3133 (m), 2988 (m), 2943 (w), 1743 (s), 1476 (m), 1383 (m), 1321 (m), 1298 (m), 1278 (m), 1252 (m), 1219 (m), 1178 (m), 1161 (m), 1097 (m), 1061 (m), 998 (m), 866 (m), 771 (m), 753 (m), 645 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.2 Polymersynthese

Polymerisation von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol mit Triethanolamin zu einem Polycarbonat mit Hydroxy- und Carbonylimidazol-Endgruppen (PC 1)



5,02 g (15 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol und 1,49 g (10 mmol) Triethanolamin werden in 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wird mit 36 mg (0,8 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 mL Wasser gegossen, anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan gelöst und in 100 mL -78 °C kalten Diethylether gefällt.

Ausbeute: 3,65 g; 56,1 %

Glasübergang: -8 °C

GPC (CHCl<sub>3</sub>): Lichtstreuung:  $\overline{M}_n$  = 12200 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 23600 g/mol; PD = 1,93

PS-Kalibrierung:  $\overline{M}_n$  = 1700 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 9600 g/mol; PD = 5,65

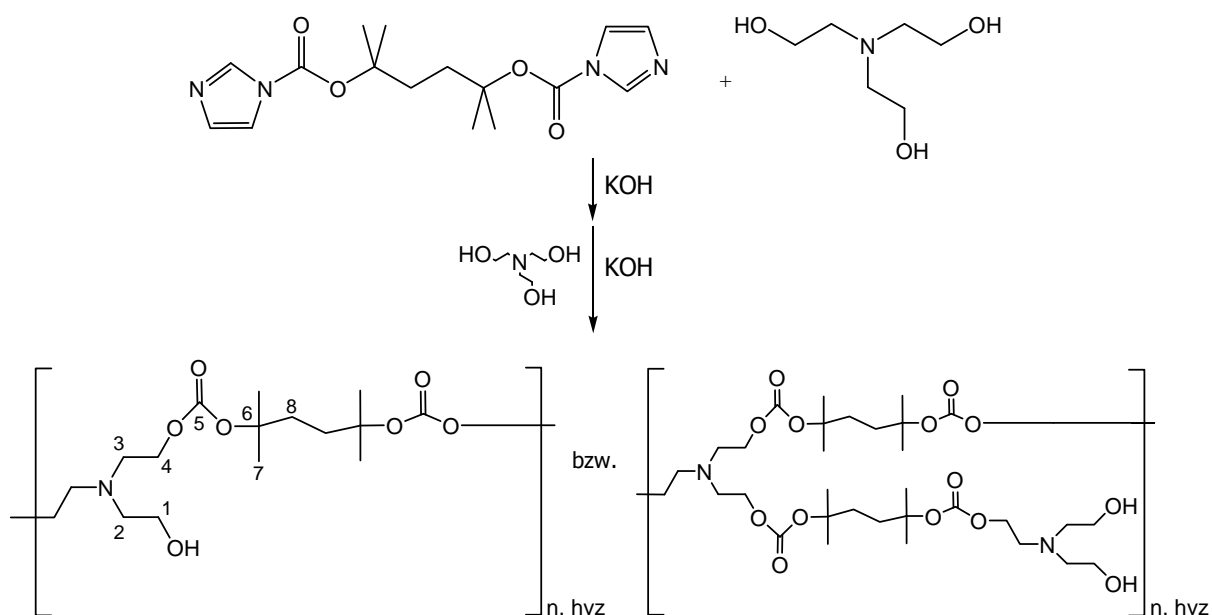
<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 8,02 (H<sub>9</sub>), 7,40 (H<sub>11</sub>), 6,94 (H<sub>10</sub>), 4,06 (H<sub>4</sub>), 3,49 (H<sub>1</sub>), 2,82 (H<sub>3</sub>), 2,67 (H<sub>2</sub>), 1,95 (H<sub>8'</sub>), 1,93 (H<sub>8zykl.</sub>), 1,82 (H<sub>8</sub>), 1,60 (H<sub>7'</sub>), 1,42 (H<sub>7</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 154,1 (C<sub>5</sub>), 137,5 (C<sub>9</sub>), 130,9 (C<sub>11</sub>), 117,6 (C<sub>10</sub>), 87,3 (C<sub>6'</sub>), 83,2 (C<sub>6</sub>), 65,6 (C<sub>4</sub>), 60,6 (C<sub>1</sub>), 58,2 (C<sub>2</sub>), 54,2 (C<sub>3</sub>), 52,7 (C<sub>3zykl.</sub>), 34,9 (C<sub>8</sub>), 32,9 (C<sub>8zykl.</sub>), 26,9 (C<sub>7zykl.</sub>), 25,8 (C<sub>7</sub>) ppm.



FT-IR:  $\nu = 3469$  (w),  $2980$  (m),  $2947$  (m),  $1735$  (s),  $1474$  (m),  $1457$  (m),  $1387$  (m),  $1373$  (m),  $1255$  (s),  $1220$  (m),  $1205$  (m),  $1094$  (m),  $1003$  (m),  $948$  (m),  $867$  (m),  $790$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Polymerisation von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol mit Triethanolamin zu einem Polycarbonat mit ausschließlich Hydroxy-Endgruppen (PC 2)



4,00 g (12 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexandicarbonylimidazol und 1,16 g (10 mmol) Triethanolamin werden in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wird mit 29 mg (0,64 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nun werden erneut 1,16 g Triethanolamin und 29 mg Kaliumhydroxid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 mL Wasser gegossen, anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 50 mL verdünnter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer anschließend im Hochvakuum getrocknet.

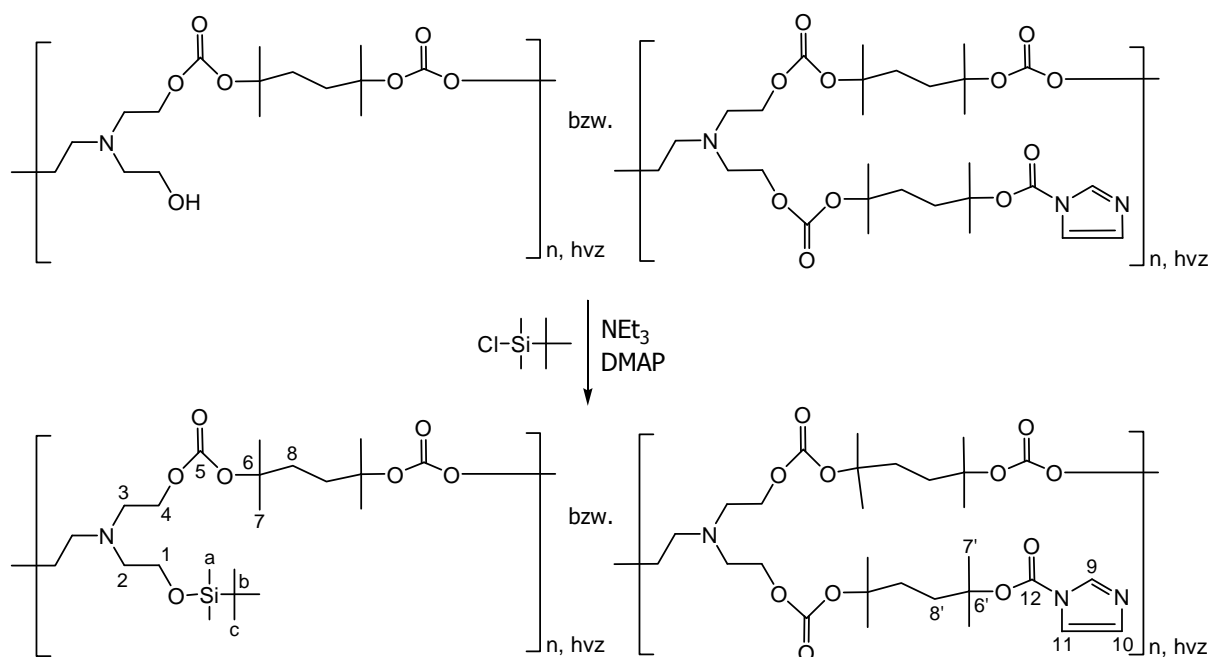
Ausbeute: 4,26 g; 67,4 %

Glasübergang: 27 °C

GPC (CHCl <sub>3</sub> ):	Lichtstreuung: zu niedermolekular; kein Signal detektierbar
	PS-Kalibrierung: $\overline{M}_n = 400$ g/mol; $\overline{M}_w = 800$ g/mol; PD = 2,00
<sup>1</sup> H-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	$\delta = 4,06$ (H <sub>4</sub> ), 3,49 (H <sub>1</sub> ), 2,81 (H <sub>3</sub> ), 2,66 (H <sub>2</sub> ), 1,93 (H <sub>8zykl.</sub> ), 1,82 (H <sub>8</sub> ), 1,42 (H <sub>7</sub> ) ppm.
<sup>13</sup> C-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	$\delta = 154,1$ (C <sub>5</sub> ), 83,0 (C <sub>6</sub> ), 65,6 (C <sub>4</sub> ), 60,6 (C <sub>1</sub> ), 58,2 (C <sub>2</sub> ), 54,2 (C <sub>3</sub> ), 52,7 (C <sub>3zykl.</sub> ), 34,9 (C <sub>8</sub> ), 32,8 (C <sub>8zykl.</sub> ), 26,9 (C <sub>7zykl.</sub> ), 25,8 (C <sub>7</sub> ) ppm.
FT-IR:	$\nu = 3463$ (w), 2980 (m), 2948 (m), 1736 (s), 1457 (m), 1390 (m), 1372 (m), 1256 (s), 1220 (m), 1205 (m), 1094 (m), 949 (m), 870 (m), 791 (m) cm <sup>-1</sup> .

### 6.3.3 Modifizierung der Polymere

#### Modifizierung von PC1 mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (PC 3)

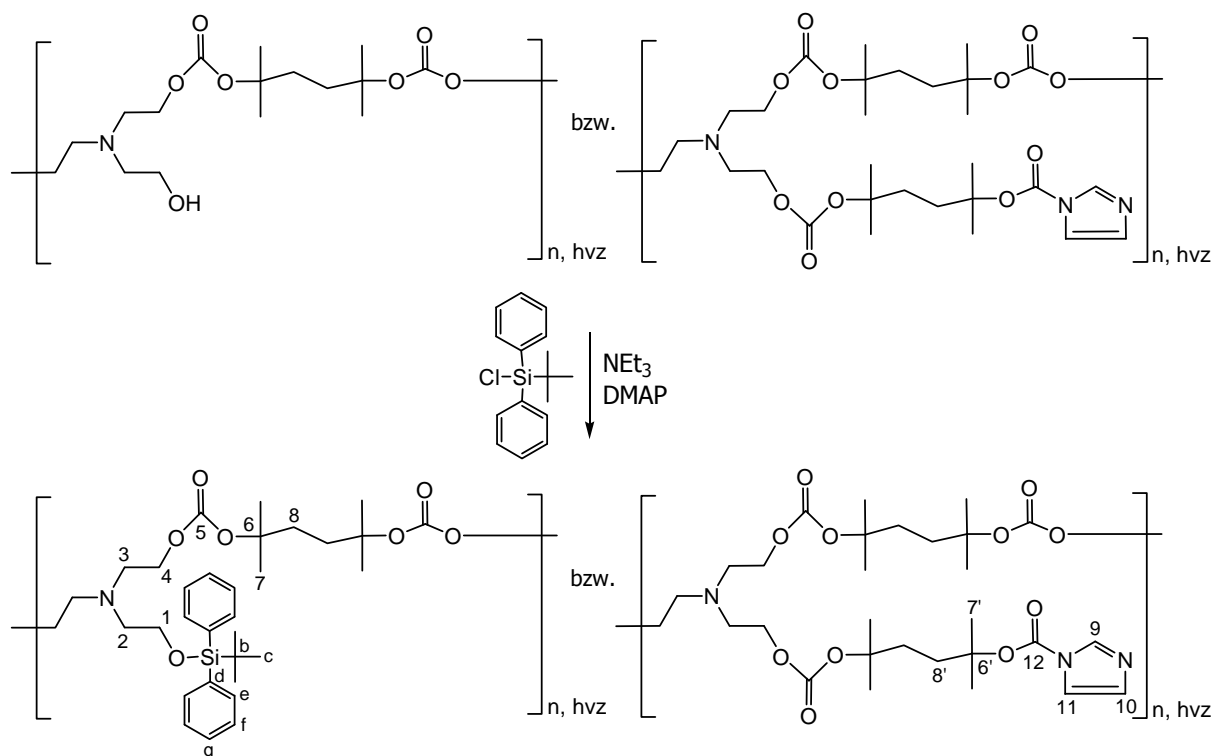


0,91 g PC1 werden unter Argonatmosphäre in 5,3 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 0,30 g (3,0 mmol) trockenes Triethylamin und 32,3 mg (0,26 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) werden hinzugegeben. Dann wird eine Lösung von 0,41 g (2,7 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in 5,3 mL trockenem Dichlormethan unter Eiskühlung langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in 20 mL Wasser gegossen, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird einmal

mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, je einmal mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung, 25 mL 10%iger Salzsäure und 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Das Rohprodukt wird in 5 mL Dichlormethan gelöst und in 100 mL -78 °C kalten Diethylether gefällt.

Ausbeute:	0,8 g
Glasübergang:	-4 °C
GPC (CHCl <sub>3</sub> ):	Lichtstreuung: zu niedermolekular; kein Signal detektierbar PS-Kalibrierung: $\overline{M}_n = 2300$ g/mol; $\overline{M}_w = 6100$ g/mol; PD = 2,65
<sup>1</sup> H-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	δ = 8,02 (H <sub>9</sub> ), 7,40 (H <sub>11</sub> ), 6,93 (H <sub>10</sub> ), 4,05 (H <sub>4</sub> ), 3,67 (H <sub>1</sub> ), 2,82 (H <sub>3</sub> ), 2,76 (H <sub>2</sub> ), 1,95 (H <sub>8'</sub> ), 1,93 (H <sub>8zykl.</sub> ), 1,81 (H <sub>8</sub> ), 1,60 (H <sub>7'</sub> ), 1,42 (H <sub>7</sub> ), 0,89 (H <sub>c</sub> ), 0,06 (H <sub>a</sub> ) ppm.
<sup>13</sup> C-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	δ = 154,1 (C <sub>5</sub> ), 147,8 (C <sub>12</sub> ), 137,5 (C <sub>9</sub> ), 130,9 (C <sub>11</sub> ), 117,6 (C <sub>10</sub> ), 87,3 (C <sub>6'</sub> ), 83,1 (C <sub>6</sub> ), 65,6 (C <sub>4</sub> ), 62,9 (C <sub>1</sub> ), 58,0 (C <sub>2</sub> ), 54,2 (C <sub>3</sub> ), 52,8 (C <sub>3zykl.</sub> ), 35,1 (C <sub>8,8'</sub> ), 33,0 (C <sub>8zykl.</sub> ), 27,0 (C <sub>7zykl.</sub> ), 26,2 (C <sub>c</sub> ), 25,8 (C <sub>7</sub> ), 18,7 (C <sub>b</sub> ), -5,3 (C <sub>a</sub> ) ppm.
FT-IR:	ν = 2978 (m), 2933 (m), 2856 (m), 1735 (s), 1472 (m), 1386 (m), 1371 (m), 1253 (s), 1218 (m), 1203 (m), 1092 (m), 1002 (m), 945 (m), 836 (m), 784 (m) cm <sup>-1</sup> .

### Modifizierung von PC1 mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (PC 4)



0,53 g PC1 werden unter Argonatmosphäre in 3,5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 202,4 mg (2,0 mmol) trockenes Triethylamin und 20,8 mg (0,17 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden hinzugegeben. Dann wird eine Lösung von 0,49 g (1,8 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid in 3,5 mL trockenem Dichlormethan unter Eiskühlung langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in 20 mL Wasser gegossen, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird einmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, je einmal mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung, 25 mL 10%iger Salzsäure und 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Das Rohprodukt wird mehrmals in wenig Dichlormethan gelöst und in -78 °C kalten Diethylether gefällt.

Ausbeute: 0,24 g

Glasübergang: 8 °C

GPC (CHCl<sub>3</sub>): Lichtstreuung:  $\overline{M}_n = 11800$  g/mol;  $\overline{M}_w = 41400$  g/mol; PD = 3,51

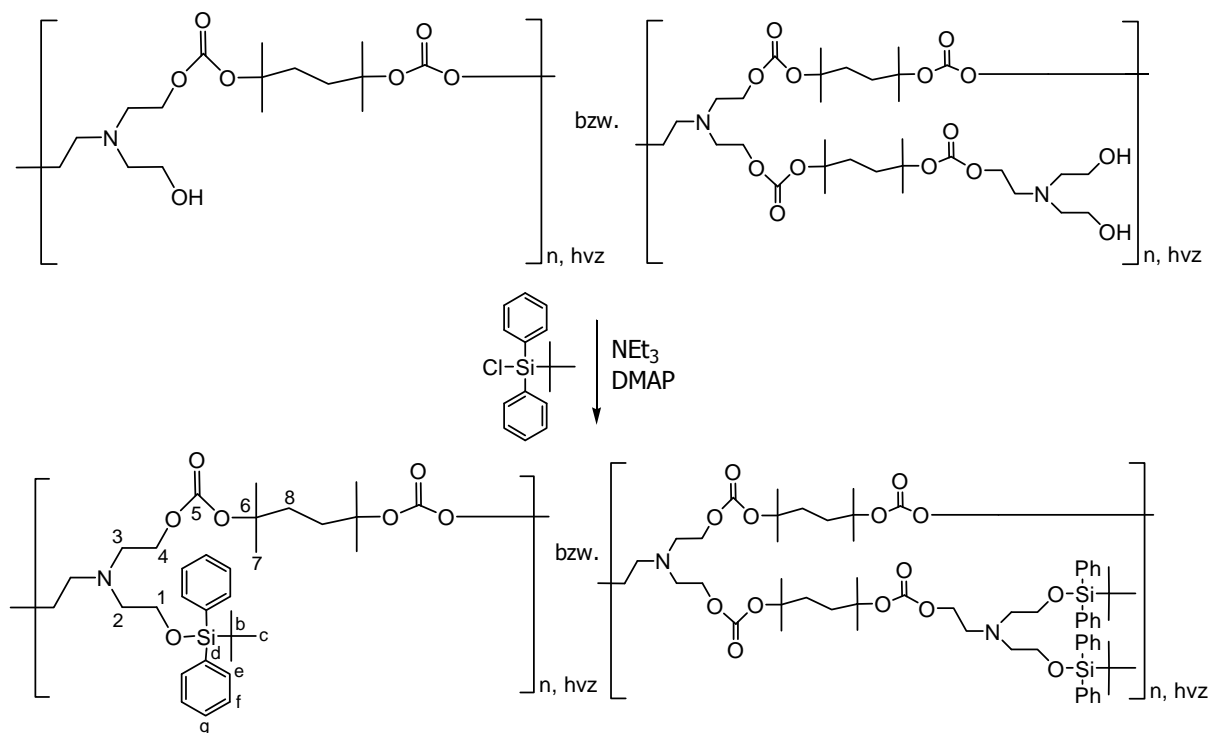
PS-Kalibrierung:  $\overline{M}_n = 3500$  g/mol;  $\overline{M}_w = 12400$  g/mol; PD = 3,54

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 8,04$  ( $\text{H}_9$ ),  $7,70$  ( $\text{H}_e$ ),  $7,38$  ( $\text{H}_{11,f,g}$ ),  $6,94$  ( $\text{H}_{10}$ ),  $4,08$  ( $\text{H}_4$ ),  $3,78$  ( $\text{H}_1$ ),  $2,85$  ( $\text{H}_3$ ),  $2,78$  ( $\text{H}_2$ ),  $1,95$  ( $\text{H}_{8'}$ ),  $1,93$  ( $\text{H}_{8\text{zykl.}}$ ),  $1,81$  ( $\text{H}_8$ ),  $1,60$  ( $\text{H}_{7'}$ ),  $1,42$  ( $\text{H}_7$ ),  $1,04$  ( $\text{H}_c$ ), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 154,1$  ( $\text{C}_5$ ),  $147,9$  ( $\text{C}_{12}$ ),  $137,6$  ( $\text{C}_9$ ),  $136,3$  ( $\text{C}_e$ ),  $134,2$  ( $\text{C}_d$ ),  $130,9$  ( $\text{C}_{11}$ ),  $130,3$  ( $\text{C}_g$ ),  $128,4$  ( $\text{C}_f$ ),  $117,6$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $87,3$  ( $\text{C}_{6'}$ ),  $83,2$  ( $\text{C}_6$ ),  $65,6$  ( $\text{C}_4$ ),  $63,3$  ( $\text{C}_1$ ),  $57,4$  ( $\text{C}_2$ ),  $54,2$  ( $\text{C}_3$ ),  $52,8$  ( $\text{C}_{3\text{zykl.}}$ ),  $35,0$  ( $\text{C}_{8,8'}$ ),  $33,0$  ( $\text{C}_{8\text{zykl.}}$ ),  $27,2$  ( $\text{C}_c$ ),  $27,0$  ( $\text{C}_{7\text{zykl.}}$ ),  $25,8$  ( $\text{C}_7$ ),  $19,6$  ( $\text{C}_b$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3071$  (w),  $3049$  (w),  $2931$  (m),  $2891$  (m),  $2856$  (m),  $1737$  (s),  $1472$  (m),  $1428$  (m),  $1387$  (m),  $1371$  (m),  $1256$  (s),  $1219$  (m),  $1204$  (m),  $1094$  (m),  $1006$  (w),  $942$  (w),  $855$  (m),  $821$  (m),  $790$  (m),  $740$  (m),  $701$  (m),  $606$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Modifizierung von PC2 mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (PC 5)



0,82 g PC2 werden unter Argonatmosphäre in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 0,26 mg (2,6 mmol) trockenes Triethylamin und 29,3 mg (0,24 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin werden hinzugegeben. Dann wird eine Lösung von 0,66 g (2,4 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid in 3,5 mL trockenem Dichlormethan unter Eiskühlung langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in 20 mL Wasser gegossen, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit 20 mL

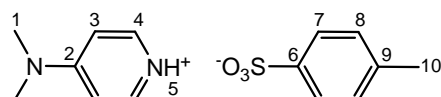
Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, je einmal mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung, 25 mL 10%iger Salzsäure und 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Das Rohprodukt wird mehrmals in wenig Dichlormethan gelöst und in -78 °C kalten Diethylether gefällt.

Ausbeute:	0,39 g
Glasübergang:	2 °C
GPC (CHCl <sub>3</sub> ):	Lichtstreuung: $\overline{M}_n = 8000$ g/mol; $\overline{M}_w = 16900$ g/mol; PD = 2,11 PS-Kalibrierung: $\overline{M}_n = 3800$ g/mol; $\overline{M}_w = 12500$ g/mol; PD = 3,29
<sup>1</sup> H-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	$\delta = 7,69$ (H <sub>e</sub> ), 7,36 (H <sub>f,g</sub> ), 4,09 (H <sub>4</sub> ), 3,80 (H <sub>1</sub> ), 2,86 (H <sub>3,2</sub> ), 1,93 (H <sub>8zykl.</sub> ), 1,81 (H <sub>8</sub> ), 1,40 (H <sub>7</sub> ), 1,04 (H <sub>c</sub> ) ppm.
<sup>13</sup> C-NMR (THF-d <sub>8</sub> ):	$\delta = 154,1$ (C <sub>5</sub> ), 136,3 (C <sub>e</sub> ), 134,2 (C <sub>d</sub> ), 130,3 (C <sub>g</sub> ), 128,4 (C <sub>f</sub> ), 83,3 (C <sub>6</sub> ), 65,5 (C <sub>4</sub> ), 63,3 (C <sub>1</sub> ), 57,3 (C <sub>2</sub> ), 54,7 (C <sub>3</sub> ), 52,8 (C <sub>3zykl.</sub> ), 35,0 (C <sub>8</sub> ), 33,0 (C <sub>8zykl.</sub> ), 27,2 (C <sub>c</sub> ), 26,9 (C <sub>7zykl.</sub> ), 25,9 (C <sub>7</sub> ), 19,6 (C <sub>b</sub> ) ppm.
FT-IR:	$\nu = 3071$ (w), 3049 (w), 2931 (m), 2891 (m), 2857 (m), 1737 (s), 1472 (m), 1428 (m), 1388 (m), 1370 (m), 1256 (s), 1219 (m), 1203 (m), 1093 (s), 1007 (w), 940 (w), 862 (m), 822 (m), 790 (m), 738 (m), 701 (m), 609 (w) cm <sup>-1</sup> .

## 6.4 Synthese hochverzweigter Polytriazenester

### 6.4.1 Synthese des Katalysators

#### 4'-(N,N-Dimethylamino)pyridinium-4-tosylat (DPTS) (26)



7,66 g (40,27 mmol) p-Toluolsulfonsäure (PTSA) Monohydrat werden in 100 mL absolutem Toluol suspendiert und auf 120 °C erhitzt, so dass eine klare Lösung vorliegt. Zum Abscheiden des Kristallwassers als H<sub>2</sub>O/Toluol-Azeotrop im Rückflusskühler wird die Lösung 45 min unter Rückfluss gerührt. Dann wird der Kühler entfernt und die Lösung im offenen

Kolben für weitere 15 min bei 115 °C gerührt, damit das restliche Kristallwasser/Toluol-Azeotrop abdampfen kann.

Gleichzeitig werden 4,92 g (40,27 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 60 mL absolutem Toluol bei 80 °C gelöst. Die heiße DMAP-Lösung wird dann zügig zu der ebenfalls heißen, aber nicht mehr siedenden PTSA-Lösung gegeben, so dass ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und anschließend getrocknet.

Ausbeute: 11,54 g (39,2 mmol); 97,3 %

Schmelzpunkt: 172 °C

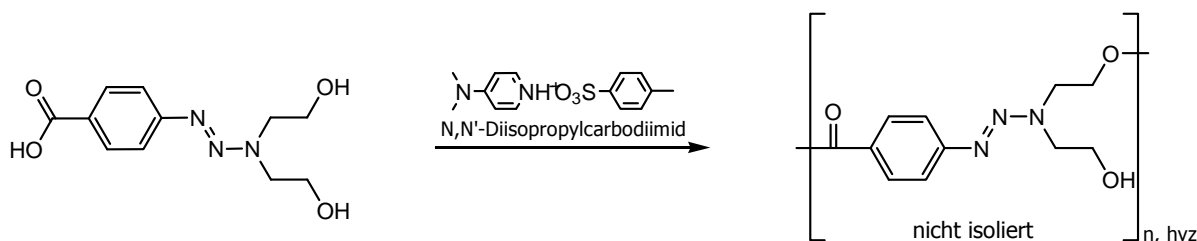
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 13,15 ( $\text{H}_5$ ), 8,20 ( $\text{H}_4$ ), 7,47 ( $\text{H}_7$ ), 7,10 ( $\text{H}_8$ ), 6,96 ( $\text{H}_3$ ), 3,18 ( $\text{H}_1$ ), 2,29 ( $\text{H}_{10}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 157,1 ( $\text{C}_2$ ), 145,9 ( $\text{C}_9$ ), 139,3 ( $\text{C}_4$ ), 137,7 ( $\text{C}_6$ ), 128,2 ( $\text{C}_8$ ), 125,6 ( $\text{C}_7$ ), 107,1 ( $\text{C}_3$ ), 39,8 ( $\text{C}_1$ ), 20,9 ( $\text{C}_{10}$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3208 (w), 3066 (m), 2921 (m), 2792 (m), 2696 (m), 1647 (s), 1598 (m), 1561 (s), 1492 (w), 1450 (m), 1403 (w), 1216 (s), 1154 (s), 1116 (s), 1027 (m), 1005 (s), 814 (m), 678 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.2 Polymersynthese und Modifizierung

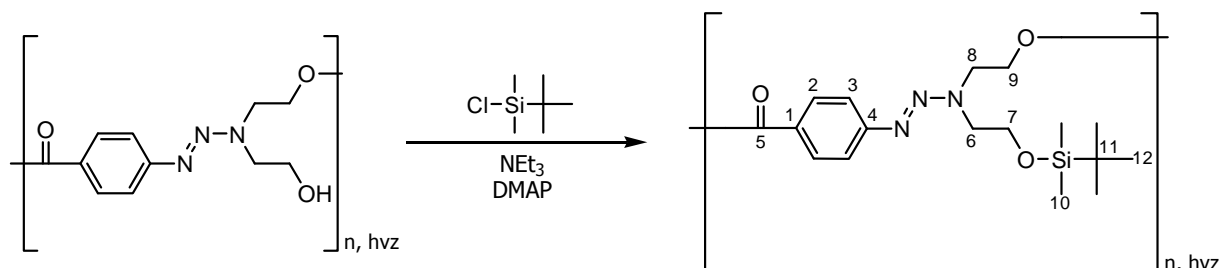
Polymerisation von 1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen und anschließende Modifizierung mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (PT 1) und *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (PT 2)



1,27 g (5 mmol) 1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen und 309,1 mg (1,05 mmol) DPTS werden unter Argonatmosphäre in 6 mL trockenem Dimethylformamid (DMF) gelöst. 1,08 mL (7 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid werden dazugetropft und das Reaktionsgemisch wird 96 h bei Raumtemperatur unter Lichtschutz gerührt. Anschließend

wird der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und die Lösung direkt für die Modifizierung weiterverwendet.

### Modifizierung mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (PT 1)



Die Hälfte der Polymerlösung wird unter Argonatmosphäre mit 48,9 mg (0,4 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin und 0,63 mL (4,5 mmol) Triethylamin versetzt und mit einem Eisbad gekühlt. Dann wird eine Lösung von 0,57 g (3,75 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in 2 mL absolutem DMF langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 48 h unter Lichtschutz bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und in 75 mL Wasser gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Polymer durch mehrfaches Umfällen aus Dichlormethan in Methanol gereinigt.

Ausbeute: 0,48 g

Glasübergang: 1 °C

GPC ( $\text{CHCl}_3$ ): Lichtstreuung:  $\overline{M}_n = 9900 \text{ g/mol}$ ;  $\overline{M}_w = 14700 \text{ g/mol}$ ; PD = 1,48

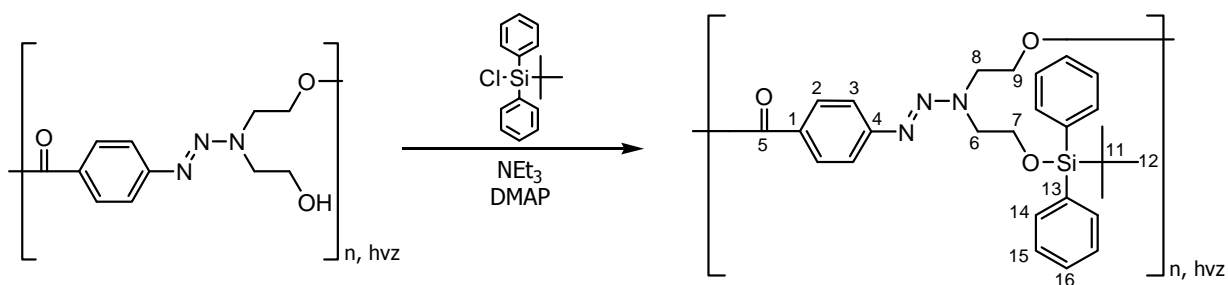
PS-Kalibrierung:  $\overline{M}_n = 2200 \text{ g/mol}$ ;  $\overline{M}_w = 4500 \text{ g/mol}$ ; PD = 2,05

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,99$  ( $\text{H}_2$ ), 7,43 ( $\text{H}_3$ ), 4,61 ( $\text{H}_9$ ), 4,23 ( $\text{H}_8$ ), 3,95, 3,88 ( $\text{H}_{6,7}$ ), 0,88 ( $\text{H}_{12}$ ), 0,04 ( $\text{H}_{10}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166,3$  ( $\text{C}_5$ ), 154,8 ( $\text{C}_{4\text{term.}}$ ), 154,3 ( $\text{C}_{4\text{lin.}}$ ), 153,9 ( $\text{C}_{4\text{dendr.}}$ ), 130,6 ( $\text{C}_2$ ), 126,4 ( $\text{C}_1$ ), 120,7 ( $\text{C}_{3\text{dendr.}}$ ), 120,5 ( $\text{C}_{3\text{lin.}}$ ), 120,3 ( $\text{C}_{3\text{term.}}$ ), 63,0, 61,1 ( $\text{C}_9$ ), 62,4, 59,0 ( $\text{C}_7$ ), 58,0, 50,9 ( $\text{C}_6$ ), 54,7, 47,4 ( $\text{C}_8$ ), 25,8 ( $\text{C}_{12}$ ), 18,2 ( $\text{C}_{11}$ ), -5,4 ( $\text{C}_{10}$ ) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3071$  (w), 2953 (m), 2929 (m), 2884 (m), 2856 (m), 1714 (s), 1602 (m), 1449 (m), 1361 (m), 1343 (m), 1258 (s), 1204 (w), 1183 (w), 1155 (m), 1095 (s), 1080 (s), 1008 (w), 934 (w), 832 (m), 772 (m), 700 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .



Modifizierung mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (PT 2)

Die andere Hälfte der Polymerlösung wird unter Argonatmosphäre mit 48,9 mg (0,4 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin und 0,63 mL (4,5 mmol) Triethylamin versetzt und mit einem Eisbad gekühlt. Dann wird eine Lösung von 1,03 g (3,75 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid in 2 mL absolutem DMF langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 48 h unter Lichtschutz bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und in 75 mL Wasser gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Polymer durch mehrfaches Umfällen aus Dichlormethan in Methanol gereinigt.

Ausbeute: 0,41 g

Glasübergang: 1 °C

GPC (CHCl<sub>3</sub>): Lichtstreuung:  $\overline{M}_n$  = 14800 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 20400 g/mol; PD = 1,38

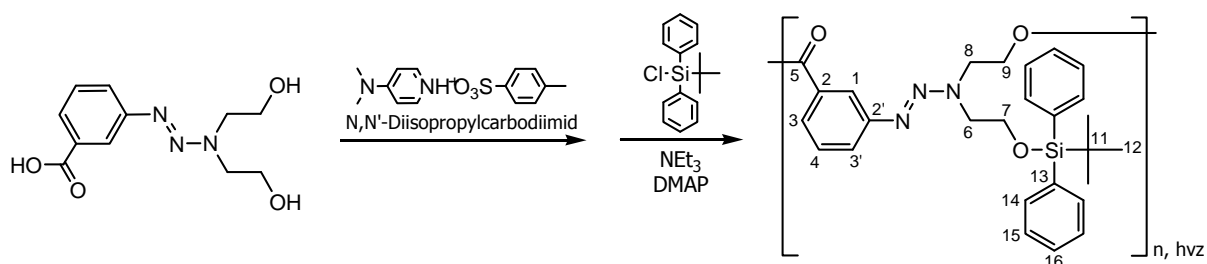
PS-Kalibrierung:  $\overline{M}_n$  = 2200 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 4900 g/mol; PD = 2,23

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,01 (H<sub>2</sub>), 7,65 (H<sub>14</sub>), 7,40, 7,35 (H<sub>3,15,16</sub>), 4,64 (H<sub>9</sub>), 4,27 (H<sub>8</sub>), 4,02, 3,95 (H<sub>6,7</sub>), 1,08 (H<sub>12</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166,3 (C<sub>5term.</sub>), 166,2 (C<sub>5lin.</sub>), 166,1 (C<sub>5dendr.</sub>), 154,7 (C<sub>4term.</sub>), 154,3 (C<sub>4lin.</sub>), 153,9 (C<sub>4dendr.</sub>), 135,5 (C<sub>14</sub>), 133,1 (C<sub>13</sub>), 130,5 (C<sub>2</sub>), 129,7 (C<sub>16</sub>), 127,7 (C<sub>15</sub>), 126,4 (C<sub>1</sub>), 120,5 (C<sub>3lin.</sub>), 120,4 (C<sub>3term.</sub>), 120,3 (C<sub>3dendr.</sub>), 63,0, 61,0 (C<sub>9</sub>), 59,9 (C<sub>7</sub>), 57,7, 50,3 (C<sub>6</sub>), 54,5, 47,2 (C<sub>8</sub>), 26,8 (C<sub>12</sub>), 19,1 (C<sub>11</sub>) ppm.

FT-IR:  $\nu$  = 3072 (w), 3050 (w), 2932 (m), 2891 (m), 2858 (m), 1717 (m), 1604 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1363 (m), 1265 (s), 1157 (m), 1109 (s), 1011 (w), 936 (w), 859 (m), 822 (m), 739 (m), 701 (s), 608 (m) cm<sup>-1</sup>.

Polymerisation von 1-(3'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen und anschließende Modifizierung mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (PT 3)



1,01 g (4 mmol) 1-(3'-Carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazen und 257,3 mg (0,84 mmol) DPTS werden unter Argonatmosphäre in 9,6 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst. 0,87 mL (5,6 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid werden dazugetropft und das Reaktionsgemisch wird 96 h bei Raumtemperatur unter Lichtschutz gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Harnstoff abfiltriert und die Lösung direkt für die Modifizierung weiterverwendet.

Die Polymerlösung wird unter Argonatmosphäre mit 78,2 mg (0,64 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin und 1 mL (7,2 mmol) Triethylamin versetzt und mit einem Eisbad gekühlt. Dann wird eine Lösung von 1,65 g (6 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid in 3,5 mL absolutem DMF langsam dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 48 h unter Lichtschutz bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und in 120 mL Wasser gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Polymer durch mehrfaches Umfällen aus Dichlormethan in Methanol gereinigt.

Ausbeute: 0,52 g

Glasübergang: 25 °C

GPC (CHCl<sub>3</sub>): Lichtstreuung: zu niedermolekular; kein Signal detektierbar

PS-Kalibrierung:  $\overline{M}_n = 1300$  g/mol;  $\overline{M}_w = 2500$  g/mol; PD = 1,92

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8,02$  (H<sub>1</sub>), 7,77 (H<sub>3</sub>), 7,62 (H<sub>14</sub>), 7,56 (H<sub>3'</sub>), 7,37, 7,33 (H<sub>4,15,16</sub>), 4,59 (H<sub>9</sub>), 4,19 (H<sub>8</sub>), 3,98, 3,93 (H<sub>6,7</sub>), 1,05 (H<sub>12</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166,3$  (C<sub>5</sub>), 150,7 (C<sub>2'</sub>), 135,5 (C<sub>14</sub>), 133,1 (C<sub>13</sub>), 130,4 (C<sub>2</sub>), 129,7 (C<sub>16</sub>), 128,8 (C<sub>4</sub>), 127,7 (C<sub>15</sub>), 126,5 (C<sub>3</sub>), 125,1 (C<sub>3'</sub>), 122,0 (C<sub>1</sub>), 63,1, 60,0 (C<sub>7</sub>), 62,2, 61,2 (C<sub>9</sub>), 57,5, 50,1 (C<sub>6</sub>), 54,1, 46,9 (C<sub>8</sub>), 26,8 (C<sub>12</sub>), 19,1 (C<sub>11</sub>) ppm.

FT-IR:  $\nu = 3070$  (w), 2930 (m), 2856 (m), 1720 (m), 1589 (w), 1450 (m), 1427 (m), 1361 (m), 1268 (m), 1195 (w), 1106 (s), 1095 (m), 998 (w), 821 (w), 738 (m), 700 (s), 607 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.5 Präparation dünner Schichten

Die dünnen Schichten der Homopolymere und Blends wurden auf 2x2 cm große Silizium-Wafer mit einer natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht mittels Spincoating aufgebracht. Vor dem Beschichten mussten die Wafer gereinigt werden. Dazu wurden sie zuerst 20 min mit Aceton versetzt und in ein Ultraschallbad gegeben. Danach erfolgte für 20 min eine Behandlung mit Piranha (Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  3:1) bei 70 °C im Ultraschallbad. Anschließend wurden die Wafer noch 20 min bei 70 °C in Millipore®-Wasser ins Ultraschallbad gelegt. Nach dreimaligem Spülen mit Millipore®-Wasser erfolgte die Trocknung der Wafer im Stickstoffstrom.

Zur Herstellung der Schichten wurden die Polymere in Toluol in Konzentrationen von 5-20 % gelöst. Im Falle der Blends wurden die Lösungen in entsprechenden Anteilen gemischt. Direkt vor dem Spincoating wurden die Lösungen durch Spritzenmembranfilter (PTFE, Porosität 0,2  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Die Beschichtungszeit betrug jeweils 60 s bei Geschwindigkeiten von 2400 oder 3000 U/min und einer Beschleunigung von 1000 (U/min)/s. Die genauen Bedingungen beim Spincoating der  $\text{AB}_2$ -Polyphenylenschichten aus Kapitel 4.4.2 sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

**Tab. 6.7:** Übersicht über die gewählten Bedingungen und resultierenden Schichtdicken mittels Spincoating hergestellter Blends aus AB<sub>2</sub>-Polyphenylenen und den entsprechenden Porenbildnern.

Matrix-polymer	Poren-bildner	Anteil an Porenbildner [%]	Konzentration der Lösung [wt%]	Geschwindigkeit beim Spincoating [U/min]	erhaltene Schichtdicke [nm]
PPH 2h	-	-	10	3000	427
PPH 2I	PC 1	10	10	3000	325
PPH 2I	PC 1	30	10	3000	277
PPH 2I	PC 3	10	10	3000	328
PPH 2I	PC 3	30	10	3000	275
PPH 2I	PC 4	10	10	3000	326
PPH 2I	PC 4	30	10	3000	261
PPH 2m	PC 5	10	20	3000	734
PPH 2m	PC 5	30	20	3000	735
PPH 2d	PC 6	10	10	3000	256
PPH 2d	PC 6	30	10	3000	192
PPH 2I	PT 1	10	10	3000	330
PPH 2m	PT 1	30	20	3000	854
PPH 2I	PT 2	10	10	3000	334
PPH 2m	PT 2	30	20	3000	800
PPH 2m	PT 3	10	20	3000	1006
PPH 2m	PT 3	30	20	3000	682

Nach dem Spincoating wurden die beschichteten Wafer bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Die Schichtdicken der Filme variierten von 150 bis 2900 nm.

Die Zersetzung der Porenbildner in den Blends erfolgte im Hochvakuum bei 200 oder 300 °C oder unter Argonatmosphäre bei 200 °C, je nach Art des Porenbildners. Nach 3-5 h im Vakuumtrockenschrank wurden die Filme langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 6.6 Analytische Methoden und verwendete Geräte

### Auflichtmikroskopie

Es wurde ein Mikroskop vom Typ Axiotech der Firma Zeiss mit der zugehörigen Software Carl Zeiss Vision KS 100 3.0 verwendet.

### Dielektrische Messungen

Die dielektrischen Messungen am INSA in Lyon wurden mit einem Novocontrol-System mit einem Alpha Frequency Response Analyser und einem Quatro-Temperaturregler durchgeführt. Die Proben wurden als etwa 1 µm dicke Filme auf Aluminiumsubstraten mit aufgedampften Gegenelektroden aus Gold vermessen. Die Polymerfilme wurden mittels Spincoating 30%iger Lösungen in Toluol aufgebracht und im Hochvakuum bei 130 °C 24 h lang getrocknet. Die dielektrischen Messungen an der Universität Leipzig wurden mit einem Novocontrol-System mit einem High Resolution Alpha Analyser durchgeführt. Die Proben wurden als etwa 150 nm dicke Filme auf 4 mm breiten ultradünnen und besonders leitfähigen Silizium-Wafern mit etwa 1 µm dicken Silizium-Mikrostrukturen zwischen Polymerfilm und Gegenelektrode (ebenfalls ultraleitfähige Silizium-Wafer) vermessen. Die Polymerfilme wurden mittels Spincoating 5%iger Lösungen in Toluol aufgebracht und im Hochvakuum bei 130 °C 24 h lang getrocknet.

### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen wurden mit dem Gerät DSC 7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Mit einer Aufheizrate von 20 °C/min wurden jeweils 3-6 mg Substanz in einem Aluminiumpfännchen unter Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von -60 °C bis 360 °C mit einem zyklischen Temperaturprogramm vermessen, welches zwei Aufheizsegmente und ein Abkühlsegment umfasste. Zur Auswertung der Daten mittels der Software PYRIS 4.01 wurde jeweils die zweite Aufheizkurve herangezogen.

### Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Bilder wurden mit dem Gerät EM 910 Omega der Firma Zeiss mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen. Als Träger wurden Kohlelochfilmnetzchen verwendet. Zur Präparation der Proben wurden 0,1 wt%ige Lösungen der Polymere bzw. Polymergemische in Chloroform hergestellt. Eine Petrischale wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein Tropfen der Chloroformlösung darauf getropft, so dass sich ein dünner Film auf der Wasseroberfläche bildet. Das TEM-Netzchen wurde mit Hilfe einer feinen

Pinzette ins Wasser getaucht, unter den Film gebracht und dann wieder heraus genommen, so dass es dann mit dem Polymerfilm bedeckt war und auf Filterpapier zum Trocknen abgelegt werden konnte.

### Ellipsometrie

Für die ellipsometrischen Messungen wurden ein spektroskopisches Ellipsometer vom Typ M-2000VI der Firma J.A. Woollam Co., Inc. verwendet. Die Messungen wurden über einen Wellenlängenbereich von 370 - 1700 nm und Winkel von 0 ° - 360 ° für  $\Delta$  und 0 ° - 90 ° für  $\Psi$  durchgeführt. Zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex wurde der Wert bei 630,058 nm verwendet.

### Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden in Chloroform mit einer ResiPore-Säule (3M-Resi-002-44, Porengröße 3  $\mu\text{m}$ ) und einer Mixed-B-LS-Säule (Porengröße 10  $\mu\text{m}$ ) der Firma Polymer Laboratories bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Es wurde eine HPLC- Pumpe 64 der Firma Knauer verwendet, und als Detektoren kamen eine RI-Detektor K-2300 von Knauer und ein Tristar-LS-Detektor von Wyatt Technologies zum Einsatz. Bei der RI-Detektion wurden lineare Polystyrolstandards verwendet.

### Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Tensor 27 der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden als Filme, pulverförmige Feststoffe oder direkt als Reaktionslösung vermessen. Zur Auswertung der IR-Spektren wurde die Software OPUS 5.0 verwendet. Infrarotspektren von dünnen Schichten auf Si-Wafern wurden mit dem Gerät IFS 66v/s der Firma Bruker aufgenommen.

### Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 NMR Spektrometer mit einer Frequenz von 500,13 MHz für  $^1\text{H}$ - und 125,75 MHz für  $^{13}\text{C}$ - Experimente aufgenommen.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  und  $\text{THF-d}_8$  kamen als Lösungsmittel für die NMR-Messungen zum Einsatz. Die Lösungsmittelsignale wurden zur internen Kalibrierung verwendet ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta(^{13}\text{C})=77,16$  ppm;  $\delta(^1\text{H})=7,26$  ppm;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta(^{13}\text{C})=39,6$  ppm;  $\delta(^1\text{H})=2,50$  ppm;  $\text{THF-d}_8$ :  $\delta(^{13}\text{C})=3,57$  und  $1,72$  ppm;  $\delta(^1\text{H})=67,2$  und  $25,1$  ppm). Die Signalzuordnung wurde durch  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC 2D-NMR Experimente unter Verwendung von Standardpulssequenzen der Bruker Software unterstützt.

### Mechanische Prüfung

Mechanische Messungen wurden nach der Prüfnorm Dreipunktbiegung ISO 178 an der Universalprüfmaschine Z 2,5 der Firma Zwick durchgeführt. Als Probenkörper wurden 10 mm mal 40 mm große und ca. 1 mm breite Plättchen verwendet, die durch Pressen von je ca. 500 mg Polymer in einer vorgefertigten Form bei etwa 90 °C unter einem Druck von 8-9 Tonnen (IR-Pressen) hergestellt wurden.

### Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren von dünnen Filmen auf Si-Wafern wurden mit einem Raman-Mikroskop ausgestattet mit einem 1064 nm Laser und einem hochsensitiven Ge-Detektor der Firma Bruker aufgenommen.

### Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Untersuchungen wurden mit den Geräten Nanoscope D3100-IIIa und -IV der Firma Digital Instruments im Tapping Mode durchgeführt. AFM-Spitzen (Si) der Firma Nanosensors Germany wurden verwendet. Zur Auswertung kam die Software Nanoscope 5.30r3sr3 zum Einsatz. Für Schichtdickenuntersuchungen wurden die Filme mit einem Messer angeritzt und die Bilder der Schnittstellen mit der Funktion „Stepheight“ des Programms Nanoscope 5.30r3sr3 ausgewertet.

### Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät FP62 der Firma Mettler-Toledo in einem offenen Kapillarröhrchen mit einer Heizrate von 3 °C/min bestimmt. Die obere Messgrenze des Gerätes beträgt 300 °C.

### Spincoater

Zur Herstellung dünner Schichten wurde ein Spincoater vom Typ SCV-20 der Firma Ingenieurbüro Jörg Reinmuth verwendet.

### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden mit dem Gerät TGA 7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Gemessen wurde der thermogravimetrische Abbau der Proben von je ca. 1-3 mg Substanz in einem Aluminiumpfännchen im Stickstoffstrom bei einer Heizrate von 10 °C/min. Zur Auswertung wurde die Software PYRIS 4.01 verwendet. Für TGA-FTIR-Untersuchungen kamen die Geräte TGA Q5000 der Firma TA-Instruments und FTIR Nicolet 380 zum Einsatz.

### UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Lambda 800 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Proben wurden in Lösung ( $1,7 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,4 \cdot 10^{-5}$  molar in Chloroform) und als Filme auf Quarzglaträgern vermessen. Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  wurden über das Lambert-Beer'sche Gesetz für  $\lambda_{\max}$  berechnet; bei der Berechnung der Konzentration wurde die molare Masse der linearen Wiederholungseinheit des entsprechenden Polymers verwendet. Zur Bestrahlung der Proben wurden eine Quecksilber-Xenon-Lampe und ein Monochromator der Firma Oriel verwendet.



## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

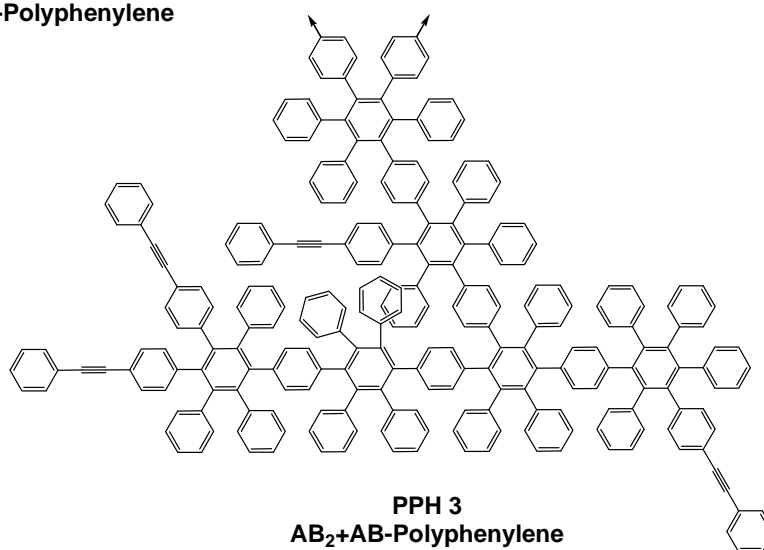
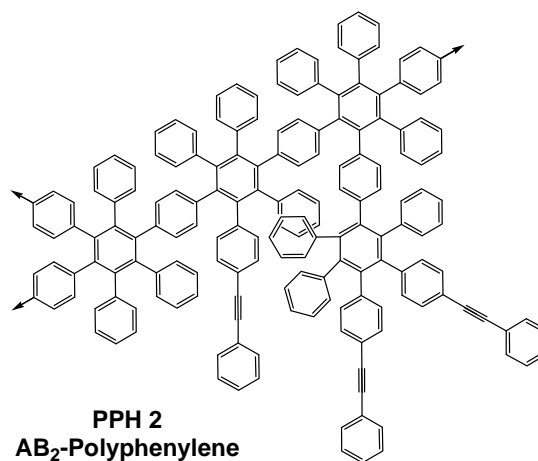
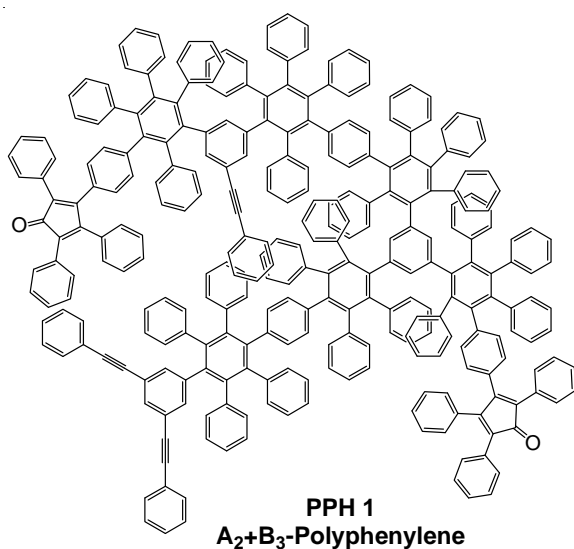
AFM	atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
CDI	1,1'-Carbonylimidazol
COSY	correlated spectroscopy
CVD	chemical vapour deposition
d	Dublett (NMR)
D	dendritische Einheit
DB	degree of branching (Verzweigungsgrad)
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-(N,N-Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPTS	4'-(N,N-Dimethylamino)pyridinium-4-tosylat
DSC	differential scanning calorimetry
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
$\varepsilon_{\max}$	molarer Absorptionskoeffizient bei $\lambda_{\max}$
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
ILD	interlevel dielectrica
IMD	intermetal dielectrica
IR	Infrarot
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
L	lineare Einheit
$\lambda$	Wellenlänge
LS	Lichtstreuung
m	Multiplett (NMR), mittlere Intensität (IR)

---

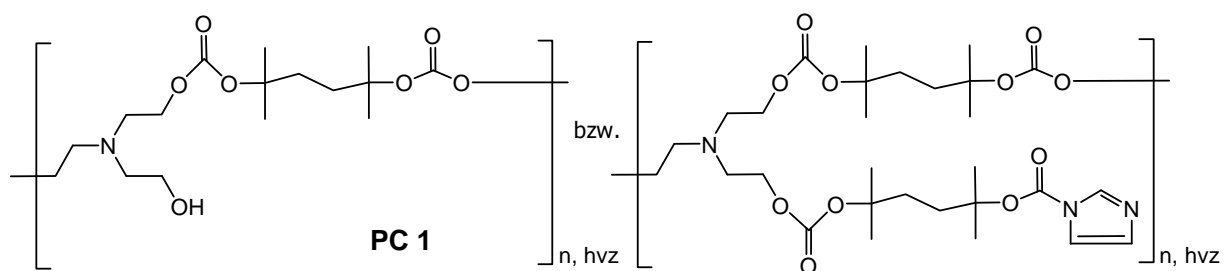
$\overline{M}_n$	zahlenmittlere Molmasse
$\overline{M}_w$	gewichtsmittlere Molmasse
min	Minuten
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PD	Polydispersität
PEDI	2,9-Di(pent-3-yl)-anthra[1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10-tetron
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
RI	refraction index
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden, Singulett (NMR), starke Intensität (IR)
t	Triplett (NMR)
T	terminale Einheit, Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TEM	transmission electron microscopy (Durchstrahlungselektronenmikroskopie)
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
U	Umdrehungen
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
w	wenig intensiv (IR)
wt%	Gewichtsprozent

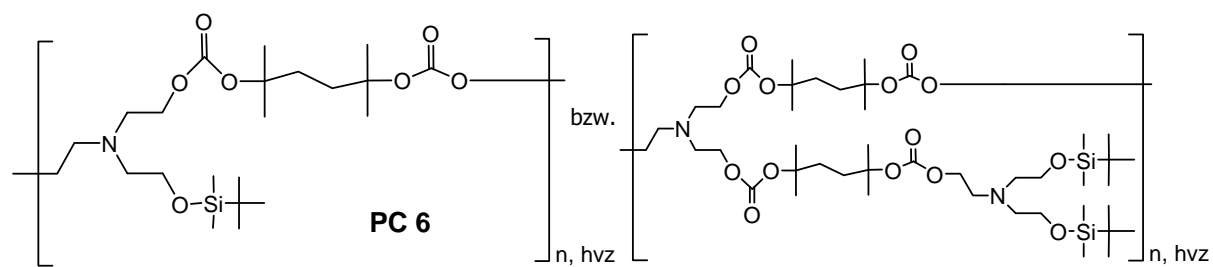
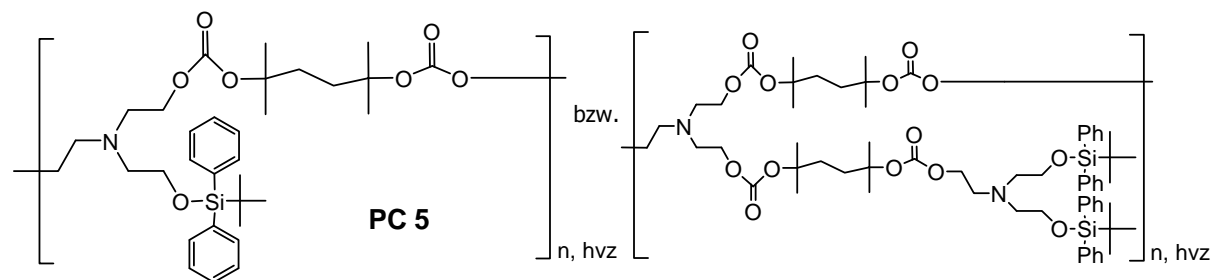
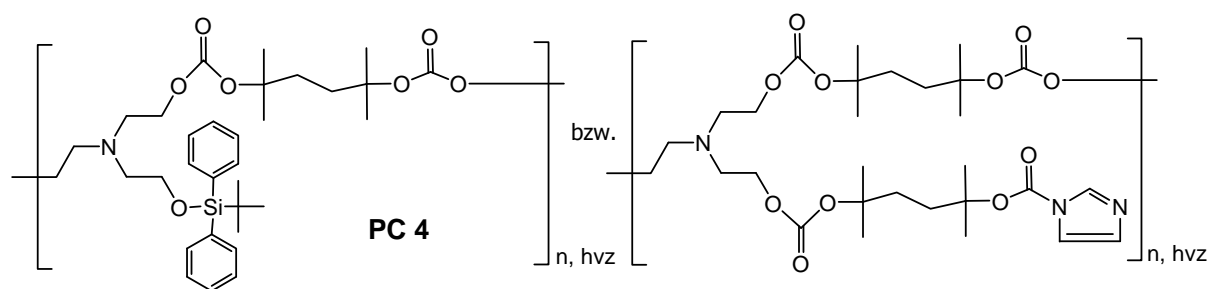
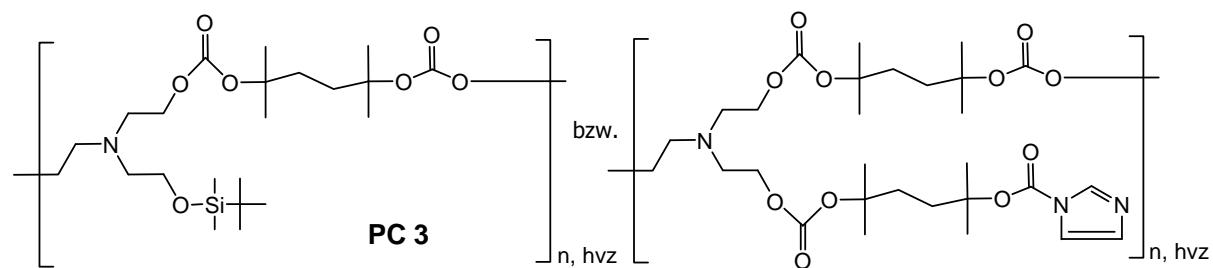
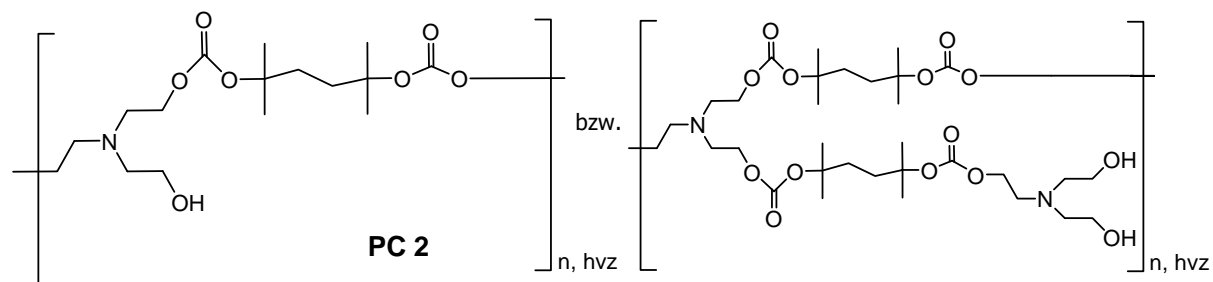
## 7.2 Verzeichnis synthetisierter und verwendeter Polymere

### 7.2.1 Polyphenylene

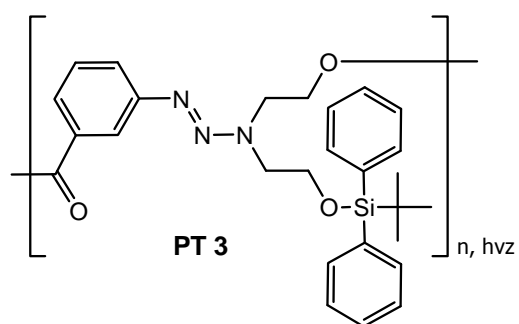
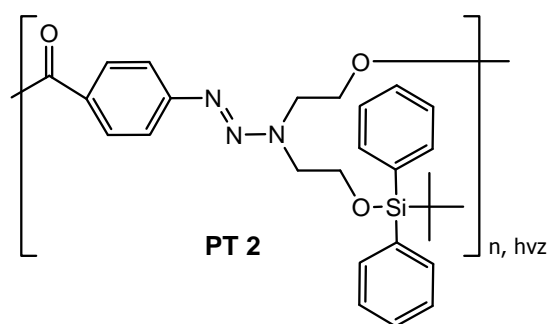
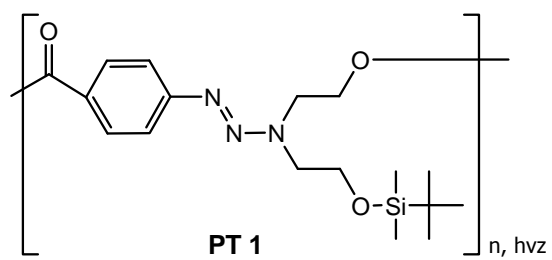


### 7.2.2 Polycarbonate





### 7.2.3 Polytriazenester



## 8 Literatur

- [1] S. J. Martin, J. P. Godschalx, M. E. Mills, E. O. Shaffer II, P. H. Townsend, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1769.
- [2] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [3] J. P. Godschalx, D. R. Romer, Y. H. So, Z. Lysenko, M. E. Mills, G. R. Buske, P. H. Townsend, D. W. Smith, S. J. Martin, R. A. DeVries, „Polyphenylene oligomers and polymers", United States Patent No. 5,965,679, October **1999**.
- [4] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647.
- [5] U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 187.
- [6] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349.
- [7] A. L. Rusanov, M. L. Keshtov, P. V. Petrovskii, N. M. Belomoina, C. V. Keshtova, G. I. Timofeeva, I. A. Ronova, K. Müllen, F. Morgenroth, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1999**, *5*, 953.
- [8] A. Scheel, H. Komber, B. Voit, *Macromolecular Symposia* **2004**, *210*, 101.
- [9] M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 245.
- [10] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*(8), 114.
- [11] <http://www.intel.com/museum/archives/4004.htm>
- [12] <http://www.intel.com/museum/archives/pcturns25.htm>
- [13] M. T. Bohr, *Solid State Technology* **1996**, *39*(9), 105.
- [14] M. E. Clarke - Mykrolis, Applications notes, MAL123, **2003** - mykrolis.com  
<http://www.mykrolis.com/publications.nsf/docs/MAL123>
- [15] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1995-1996**.
- [16] G. Maier, *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2004**, *20*(2), 6.
- [17] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), **2001**.
- [18] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), **2003**.
- [19] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), **2005**.
- [20] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Update **2006**.
- [21] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 3.
- [22] H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, C. Müller, M. Dietlmeier, *Microelectronic Engineering* **1998**, *40*, 1.
- [23] T. Furusawa, N. Sakuma, D. Ryuzaki, S. Kondo, K. Takeda, S. Machida, K. Hinode, *IEEE* **2000**, 222.

- [24] M. Morgan, E. T. Ryan, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho, P. S. Ho, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 645.
- [25] G. Maier, *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2004**, *20*(3), 6.
- [26] L. W. Hrubesh, L. E. Keene, V. R. Latorre, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*(7), 1736.
- [27] S. V. Nitta, V. Pisupatti, A. Jain, P. C. Wayner, W. N. Gill, J. L. Plawsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*(1), 205.
- [28] H. Lindner, „*Physik für Ingenieure*“, 14. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, **1993**.
- [29] Y. Kantor, D. J. Bergman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, *15*, 2033.
- [30] C. Jin, J. D. Luttmer, D. M. Smith, T. A. Ramos, *Mat. Res. Soc. Bull.* **1997**, *10*, 39.
- [31] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [32] K. R. Carter, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **1997**, *476*, 87.
- [33] H. J. Cha, J. Hedrick, R. A. DiPietro, T. Blume, R. Beyers, D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*(14), 1930.
- [34] J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D. Y. Yoon, M. Trollsas, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1049.
- [35] J. L. Hedrick, K. R. Carter, J. W. Labadie, R. D. Miller, W. Volksen, C. J. Hawker, D. Y. Yoon, T. P. Russel, J. E. McGrath, R. M. Briber, *Advances in Polymer Science* **1999**, *141*, 1.
- [36] K. R. Carter, R. A. DiPietro, M. I. Sanchez, S. A. Swanson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 213.
- [37] G. D. Fu, Z. Yuan, E. T. Kang, K. G. Neoh, D. M. Lai, A. C. H. Huan, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*(2), 315.
- [38] C. Nguyen, C. J. Hawker, R. D. Miller, E. Huang, J. L. Hedrick, R. Gauderon, J. G. Hilborn, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4281.
- [39] W. Oh, Y. Hwang, Y. H. Park, M. Ree, S. H. Chu, K. Char, J. K. Lee, S. Y. Kim, *Polymer* **2003**, *44*, 2519.
- [40] J. Yim, J. Seon, H. Jeong, L. S. Pu, M. R. Baklanov, D. W. Gidley, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 277.
- [41] J. S. Kim, H. C. Kim, B. Lee, M. Ree, *Polymer* **2005**, *46*, 7394.
- [42] G. Zhao, T. Ishizaka, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1901.
- [43] H. C. Silvis, J. L. Hahnfeld, Q. J. Niu, M. J. Radler, J. P. Godschalx, T. M. Stokich, J. W. Lyons, T. H. Kalantar, R. E. Hefner, D. J. Yontz, B. G. Landes, K. B. Ouellette, B. J. Kern, J. G. Marshall, K. J. Bouck, K. Syverud, M. Leff, K. J. Bruza, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2002**, *87*, 427.

- [44] Q. J. Niu, R. J. Strittmatter, J. L. Hahnfeld, H. C. Silvis, B. G. Landes, J. Waeterloos, G. F. Meyers, T. H. Kalantar, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2004**, *90*, 101.
- [45] H. C. Silvis, K. J. Bouck, J. P. Godschalx, Q. J. Niu, M. J. Radler, T. M. Stokich, J. W. Lyons, B. J. Kern, J. G. Marshall, K. Syverud, M. Leff, *ACS Symposium Series* **2004**, *874*, 187.
- [46] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
- [47] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 2719.
- [48] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [49] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.
- [50] D. Schmaljohann, L. Häußler, P. Pötschke, B. I. Voit, T. J. A. Loontjens, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 49.
- [51] S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1611.
- [52] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*(11), 2718.
- [53] H. R. Kricheldorf, Q. Zang, G. Schwarz, *Polymer* **1982**, *23*, 1821.
- [54] Y. H. Kim, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 1685.
- [55] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Advances in Polymer Science* **1999**, *143*, 1.
- [56] K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 453.
- [57] B. Voit, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 2505.
- [58] M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233.
- [59] B. Voit, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 2679.
- [60] C. R. Yates, W. Hayes, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1257.
- [61] R. Weberskirch, R. Hettich, O. Nuyken, D. Schmaljohann, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 863.
- [62] Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947.
- [63] A. Reina, A. Gerken, U. Zemmann, H. R. Kricheldorf, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1784.
- [64] [http://www.perstorp.com/upload/boltorn\\_002.pdf](http://www.perstorp.com/upload/boltorn_002.pdf)
- [65] [http://www.dsm.com/en\\_US/downloads/hybrane/HybraneInternetjul05.pdf](http://www.dsm.com/en_US/downloads/hybrane/HybraneInternetjul05.pdf)
- [66] L. J. Mathias, T. W. Carothers, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4043.
- [67] C. Lach, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 461.
- [68] K. Yoon, D. Y. Son, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5210.
- [69] J. F. Miravet, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3461.
- [70] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.



- [71] O. Monticelli, R. Mendichi, S. Bisbano, A. Mariani, S. Russo, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2123.
- [72] D. H. Bolton, K. L. Wooley, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 823.
- [73] M. Suzuki, A. Ii, T. Saegusa, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7071.
- [74] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240.
- [75] K. Matyjaszewski, J. Pyun, S. G. Gaynor, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 665.
- [76] M. Jikei, S. Chon, M. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanebe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061.
- [77] T. Emrick, H. Chang, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6380.
- [78] S. Russo, A. Boulares, A. da Rin, *Macromol. Symp.* **1999**, *143*, 309.
- [79] G. Odian, „*Principles of Polymer Chemistry*“, 3rd Edition, Wiley-Interscience, New York, **1991**, S. 112.
- [80] M. Czapik, E. Fossum, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 3871.
- [81] T. Emrick, H. Chang, J. M. J. Fréchet, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 4850.
- [82] M. Abdelrehim, H. Komber, J. Langenwalter, B. Voit, B. Bruchmann, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3062.
- [83] D. Hölder, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 30.
- [84] P. Kambouris, C. J. Hawker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *1*, 2717.
- [85] M. Suzuki, S. Yoshida, K. Shiraga, T. Saegusa, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1716.
- [86] G. Maier, C. Zech, B. Voit, H. Komber, *Macromol Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2655.
- [87] M. Smet, E. Schacht, W. Dehaen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*(23), 4729.
- [88] L. Hong, X. Wang, X. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85*, 2445.
- [89] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer Letters* **1967**, *5*, 753.
- [90] A. Lederer, D. Voigt, C. Clausnitzer, B. Voit, *J. Chromatogr. A* **2002**, *976*, 171.
- [91] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5561.
- [92] H. Peng, K. Xu, J. Luo, B. Z. Tang, *Polymer Preprints* **2001**, *42*, 560.
- [93] K. Xu, H. Peng, Q. Sun, Y. Dong, F. Salhi, J. Luo, J. Chen, Y. Huang, D. Zhang, Z. Xu, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5821.
- [94] H. Peng, H. Dong, Y. Dong, D. Jia, B. Z. Tang, *Chinese J. Polym. Sci.* **2004**, *22*, 501.
- [95] H. Dong, R. Zheng, J. W. Y. Lam, M. Häußler, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6382.
- [96] M. Häußler, A. Qin, B. Z. Tang, *Polymer* **2007**, *48*, 6181.
- [97] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.

- [98] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.
- [99] G. W. Goodall, W. Hayes, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 280.
- [100] J.K. Stille, F.W. Harris, R.O. Rakutis, H. Mukamal, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1966**, *4*, 791.
- [101] U. Kumar, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1995**, *28*, 124.
- [102] S. Loi, H. J. Butt, C. Hampel, R. Bauer, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Langmuir* **2002**, *18*, 2398.
- [103] E. V. Andreitchenko, C. G. Clark Jr., R. E. Bauer, G. Lieser, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6348.
- [104] R. E. Bauer, C. G. Clark Jr., K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275.
- [105] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592.
- [106] L. Zhi, J. Wu, J. Li, M. Stepputat, U. Kolb, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1492.
- [107] A. L. Rusanov, Z. B. Shifrina, E. G. Bulychева, M. L. Keshtov, M. S. Averina, Y. I. Fogel, K. Müllen, F. W. Harris, *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 97.
- [108] R. M. Harrison, W. J. Feast, *PMSE Preprints* **1997**, *77*, 162.
- [109] A. J. Berresheim, F. Morgenroth, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 721.
- [110] U. Franz, K. Horn, H.-J. Laue, H. Warth, *Kunststoffe* **2004**, *10*, 96.
- [111] C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D. J. Darensbourg, *Polymer* **2001**, *42*, 3995.
- [112] S. Motokucho, A. Sudo, F. Sanda, T. Endo, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 2506.
- [113] Y. Martelé, V. van Speybroeck, M. Waroquier, E. Schacht, *e-Polymers* **2002**, *49*, 1.
- [114] J. M. J. Fréchet, F. M. Houlihan, F. Bouchard, B. Kryczka, C. G. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1514.
- [115] J. M. J. Fréchet, F. Bouchard, F. M. Houlihan, E. Eichler, B. Kryczka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 121.
- [116] F. M. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Fréchet, C. G. Wilson, *Macromolecules* **1986**, *19*(1), 13.
- [117] D. H. Bolton, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1890.
- [118] S. Rannard, N. Davis, *Polymer. Mater.: Sci. Eng.* **2001**, *84*, 2.
- [119] S. Rannard, N. Davis, *Org. Lett.* **1999**, *1*(6), 933.
- [120] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *2*(10), 565.
- [121] K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, M. G. Baldwin, *Polym. Lett.* **1966**, *4*, 977.
- [122] Y. Gilliams, G. Smets, *Makromol. Chem.* **1968**, *117*, 1.
- [123] H. L. Cohen, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 1337.

- [124] R. Gujadhur, D. Venkataraman, J. T. Kintigh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791.
- [125] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056.
- [126] A. J. Scheel, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1175.
- [127] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, *121*(3), 258.
- [128] C. S. Rondestvedt, S. J. Davis, *J. Org. Chem.* **1956**, *22*, 200.
- [129] D. E. V. Wilman, *Cancer Treat. Rev.* **1988**, *15*, 69.
- [130] O. Nuyken, C. Scherer, A. Baidl, A. R. Brenner, U. Dahn, R. Gärtner, S. Kaiser-Röhrich, R. Kollefrath, P. Matusche, B. Voit, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 93.
- [131] T. Lippert, J. Stebani, O. Nuyken, A. Stasko, A. Wokaun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *78*, 139.
- [132] H. Steppan, G. Buhr, H. Vollmann, *Angew. Chem.* **1982**, *7*, 471.
- [133] O. Nuyken, J. Stebani, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 751.
- [134] M. Eigner, B. Voit, K. Estel, J. W. Bartha, *e-Polymers* **2002**, 028.
- [135] A. J. Scheel, „*Thermisch labile hochverzweigte Polycarbonate und Poly([1,2,3]-triazolcarbonat)e*“, Dissertation, Verlag Dr. Hut, München, **2006**.
- [136] M. K. Eigner, „*Hochverzweigte Poly(triazenester) – Ihre Synthese, Charakterisierung und Eignung als Porenbildner zur Darstellung nanoporöser Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante*“, Dissertation, Verlag Dr. Hut, München, **2001**.
- [137] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6707.
- [138] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, *50*, 4467.
- [139] M. S. Yusubov, V. D. Filimonov, V. P. Vasilyeva, K. W. Chi, *Synthesis* **1995**, 1234.
- [140] M. S. Yusubov, V. D. Filimonov, *Synthesis* **1991**, 131.
- [141] M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2725.
- [142] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [143] K. Dusek, M. Duskova-Smrckova, B. Voit, *Polymer* **2005**, *46*, 4265.
- [144] D. Schmaljohann, B. Voit, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 679 (Abb. 2a).
- [145] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [146] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, *23*, 65.
- [147] J. A. Woollam et al., „*Handbook of Spectroscopic Ellipsometers and Thin Film Characterization*“, Version WVASE32, University of Lincoln, Nebraska.
- [148] T. P. Magbitang, J. L. Hedrick, E. F. Connor, V. Y. Lee, C. J. Hawker, W. Volksen, R. Seimens, H. Kim, E. Huang, R. D. Miller, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2004**, *90*, 466.
- [149] K. Schwetlick, „*Organikum*“, 19. Auflage, Dt. Verlag d. Wiss., Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.

## 9 Danksagung

Ich danke meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Brigitte Voit für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und die stets gewährte freundliche Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich für die wissenschaftliche Freiheit, die sie mir bei der Bearbeitung des Themas gelassen hat, und die zahlreichen Möglichkeiten, auf nationalen und internationalen Konferenzen und Workshops meine Arbeit zu präsentieren und meinen Horizont zu erweitern.

Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz danke ich für wertvolle Tipps und hilfreiche Diskussionen zu meiner Arbeit.

Herrn Dr. Anatoli Serghei aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Friedrich Kremer in Leipzig, Herrn Dr. Andrzej Rybak vom INSA in Lyon und Herrn Prof. Dr. Jacek Ulanski und seinen Mitarbeitern an der Technischen Universität Lodsch danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der dielektrischen Messungen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Hartmut Komber für die gute und im Hinblick auf Publikationen fruchtbare Zusammenarbeit und die zahlreichen schnell durchgeführten NMR-Messungen sowie deren umfangreiche Auswertungen.

Dank gebührt natürlich auch allen anderen Analytik-Experten am IPF, die meine Arbeit mit ihrem Wissen und ihrer Zeit unterstützt haben: Petra Treppe, Christina Harnisch und Dieter Voigt danke ich für die vielen GPC-Messungen, Liane Häußler und Kerstin Arnhold für die unzähligen TGA- und DSC-Messungen, Gudrun Adam und Dr. Dieter Fischer für die Aufnahme der IR- und Raman-Spektren von dünnen Filmen auf Si-Wafern, Dr. Ulrich Oertel und Bettina Pilch für die Aufnahme der UV-Spektren, Roland Schulze und Dr. Klaus-Jochen Eichhorn für die Durchführung und Auswertung der Ellipsometrie-Messungen, Uta Reuter für die mechanische Prüfung und die TEM-Aufnahmen und Andreas Janke für die Präparation der Filme für die TEM-Aufnahmen.

Meinen Praktikantinnen Rachelle Pinlac und Susanne Penzel danke ich für ihre fleißigen Hände.

Allen anderen Mitarbeitern, besonders meinen Laborkollegen Helfried Kunath, Arnulf Scheel, Andreas Reisch und Mona Abdel-Rehim, meinen Büro-Mitinsassen Saija Ptacek, Fan Zhirong,

Marta Millaruelo Boira und Anna di Gianni sowie Hagen Zollfrank, Bernd Fritzing, Sven Pegel, Senta Reichelt, Sven Fleischmann, Martin Messerschmidt, Andreas Korwitz, Elena Zelentsova und Jan Stadermann danke ich für die gute und meist heitere Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bei den großen und kleinen Überraschungen des Labor- und Büroalltags.

Ganz besonders danke ich meinem Freund Hartmut Rettig und meinen Eltern für ihre Unterstützung und Motivation und das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit.



## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2004 bis Januar 2008 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit durchgeführt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 16.04.2003 in vollem Umfang an.

Dresden, 28.01.2008

Katrin Stumpe